

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04886848 **Image available**
FURANYL-BASED INSECTICIDE

PUB. NO.: 07-179448 [JP 7179448 A]

PUBLISHED: July 18, 1995 (19950718)

INVENTOR(s): ODAKA KENJI
NAKAYA MICHIEHIKO
KINOSHITA KATSUTOSHI
EBIHARA KOICHI
MATSUNO HIROMOTO
WAKITA TAKEO
SHIRAISHI SHIRO
ONUMA KAZUTOMI
YAMADA HIDEKAZU
YASUI NAOKO
KAWAHARA NOBUYUKI

APPLICANT(s): MITSUI TOATSU CHEM INC [000312] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 06-255714 [JP 94255714]

FILED: October 20, 1994 (19941020)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide insecticide containing a new derivative, having high insecticidal activity and wide insecticidal spectrum and being low in toxicity.

CONSTITUTION: This insecticide contains a (tetrahydro-3-furanyl)methylamine derivative of the formula (X₁) to X₇) each is H or a 1-4C alkyl; R₁ is H, a 1-5C alkyl, a 3C alkenyl, etc.; R₂ is H, amino, methyl, etc.; Z is N-NO₂, CHNO₂ or NCN as an active ingredient. The derivative is e.g. 1-(tetrahydro-3-furanyl)methylamino)-1-methylamino-2-nitroethylene. The derivative is obtained by reacting, e.g. (tetrahydro-3-furanyl)methylamine with 1-bis(methylthio)-2-nitroethylene to afford 1-(tetrahydro-3-furanyl)methylamino-1-methylthio-2-nitroethylene and then, adding a methanol solution of methylamine and sodium hydroxide, etc., thereto and reacting these components.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-179448

(43)公開日 平成7年(1995)7月18日

(51)Int.Cl.^a
C 07 D 307/14
A 01 N 43/08
47/12
47/40
51/00

識別記号 G
序内整理番号 101
Z

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数17 O.L (全49頁)

(21)出願番号 特願平6-255714
(22)出願日 平成6年(1994)10月20日
(31)優先権主張番号 特願平5-266799
(32)優先日 平5(1993)10月26日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003126
三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72)発明者 小高 建次
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内
(72)発明者 中屋 道彦
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内
(72)発明者 木下 勝敏
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内

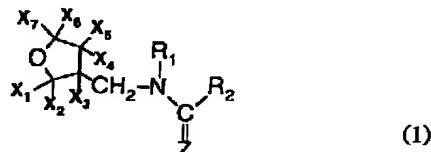
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フラニル系殺虫剤

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 新規な(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン誘導体、該誘導体を有効成分として含有する殺虫剤を提供する。

【構成】 式(1)



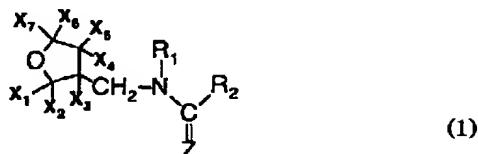
ロリジニル基、メトキシアミノ基、メチルチオ基等を表わし、Zは=N-NO₂、=CH-NO₂または=N-CNを表わす。)で表わされる(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン誘導体。

(式中、X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、X₇は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表わし、R₁は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数3のアルケニル基、ベンジル基、基全体の炭素数が2~4のアルコキシアルキル基、フェノキシカルボニル基、炭素数1~6のアルキルカルボニル基、(ハロ)ベンゾイル基、2-フラニルカルボニル基またはN、N-ジメチルカルバモイル基等を表わし、R₂は水素原子、アミノ基、メチル基、炭素数1~5のアルキルアミノ基、基全体の炭素数が2~5のジ置換アルキルアミノ基、1-ビ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1) (化1)

【化1】



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表わし、 R_1 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数3のアルケニル基、ベンジル基、基全体の炭素数が2～4のアルコキシアルキル基、炭素数1～3のアルキルオキカルボニル基、フェノキシカルボニル基、炭素数1～6のアルキルカルボニル基、炭素数2～3のアルケニルカルボニル基、炭素数3～6のシクロアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、炭素数1～4のアルキル置換ベンゾイル基、ハロゲン原子置換ベンゾイル基、2-フラニルカルボニル基またはN、N-ジメチルカルバモイル基を表わし、 R_2 は水素原子、アミノ基、メチル基、炭素数1～5のアルキルアミノ基、基全体の炭素数が2～5のジ置換アルキルアミノ基、1-ピロリジニル基、炭素数3のアルケニルアミノ基、炭素数3のアルキニルアミノ基、メトキシアミノ基、基全体の炭素数が2～4のアルコキシアルキルアミノ基、メチルチオ基または-N(Y₁)Y₂ (式中Y₁は、炭素数1～3のアルキルオキカルボニル基、フェノキシカルボニル基、炭素数1～6のアルキルカルボニル基、炭素数2～3のアルケニルカルボニル基、炭素数3～6のシクロアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、炭素数1～4のアルキル置換ベンゾイル基、ハロゲン原子置換ベンゾイル基、2-フラニルカルボニル基、N、N-ジメチルカルバモイル基、(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル基またはベンジル基を表わし、Y₂は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表わす。)を表わし、Zは=N-NO₂、=CH-NO₂または=N-CNを表わす。)で表わされる(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン誘導体。

【請求項2】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 が水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、 R_1 が水素原子、炭素数1～3のアルキル基または炭素数3のアルケニル基であり、 R_2 が炭素数1～3のアルキルアミノ基またはジメチルアミノ基であり、Zが=CH-NO₂または=N-NO₂である請求項1記載の(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン誘導体。

【請求項3】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 が水素原子、または、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 が水素原子かつ X_7 がメチル基、または、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_7 が水素原子かつ X_6 がメチル基、または、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_6 が

水素原子かつ X_6 および X_7 がメチル基であり、 R_1 が水素原子であり、 R_2 がメチルアミノ基またはジメチルアミノ基であり、Zが=CH-NO₂または=N-NO₂である請求項2記載の(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン誘導体。

【請求項4】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 が水素原子、または、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 が水素原子かつ X_7 がメチル基であり、 R_1 が水素原子であり、 R_2 がメチルアミノ基であり、Zが=CH-NO₂である請求項3記載の(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン誘導体。

【請求項5】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 が水素原子、または、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 が水素原子かつ X_7 がメチル基であり、 R_1 が水素原子であり、 R_2 がメチルアミノ基であり、Zが=N-NO₂である請求項3記載の(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン誘導体。

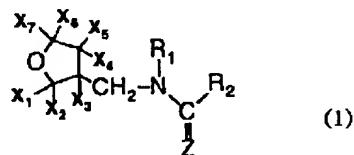
【請求項6】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 が水素原子、または、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 が水素原子かつ X_7 がメチル基であり、 R_1 と Y_1 が同時に炭素数1～3のアルキルオキシカルボニル基、炭素数1～6のアルキルカルボニル基、炭素数2～3のアルケニルカルボニル基、炭素数3～6のシクロアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、炭素数1～4のアルキル置換ベンゾイル基、ハロゲン原子置換ベンゾイル基、2-フラニルカルボニル基またはN、N-ジメチルカルバモイル基であり、 Y_2 がメチル基であり、Zが=N-NO₂である請求項1記載の(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン誘導体。

【請求項7】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 が水素原子、または、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 が水素原子かつ X_7 がメチル基であり、 R_1 と Y_1 が同時に炭素数1～4のアルキルカルボニル基またはシクロプロピルカルボニル基であり、 Y_2 がメチル基であり、Zが=N-NO₂である請求項6記載の(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン誘導体。

【請求項8】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 が水素原子、または、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 が水素原子かつ X_7 がメチル基であり、 R_1 が炭素数1～4のアルキルカルボニル基であり、 R_2 がジメチルアミノ基であり、Zが=N-NO₂である請求項1記載の(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン誘導体。

【請求項9】 式(1) (化2)

【化2】



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 は水素原子または炭素数 1~4 のアルキル基を表わし、 R_1 は水素原子、炭素数 1~5 のアルキル基、炭素数 3 のアルケニル基、ベンジル基、基全体の炭素数が 2~4 のアルコキシアルキル基、炭素数 1~3 のアルキルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、炭素数 1~6 のアルキルカルボニル基、炭素数 2~3 のアルケニルカルボニル基、炭素数 3~6 のシクロアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、炭素数 1~4 のアルキル置換ベンゾイル基、ハロゲン原子置換ベンゾイル基、2-フラニルカルボニル基または N、N-ジメチルカルバモイル基を表わし、 R_2 は水素原子、アミノ基、メチル基、炭素数 1~5 のアルキルアミノ基、基全体の炭素数が 2~5 のジ置換アルキルアミノ基、1-ピロリジニル基、炭素数 3 のアルケニルアミノ基、炭素数 3 のアルキニルアミノ基、メトキシアミノ基、基全体の炭素数が 2~4 のアルコキシアルキルアミノ基、メチルチオ基または $-N(Y_1)$ Y_2 (式中 Y_1 は、炭素数 1~3 のアルキルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、炭素数 1~6 のアルキルカルボニル基、炭素数 2~3 のアルケニルカルボニル基、炭素数 3~6 のシクロアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、炭素数 1~4 のアルキル置換ベンゾイル基、ハロゲン原子置換ベンゾイル基、2-フラニルカルボニル基、(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル基またはベンジル基を表し、 Y_2 は水素原子または炭素数 1~5 のアルキル基を表わす。) を表わし、 Z は $=N-NO_2$ 、 $=CH-NO_2$ または $=N-CN$ を表わす。) で表わされる (テトラヒドロ-3-フラニル) メチルアミン誘導体を有効成分として含有する殺虫剤。

【請求項 10】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 が水素原子、または炭素数 1~4 のアルキル基であり、 R_1 が水素原子または炭素数 1~3 のアルキル基または炭素数 3 のアルケニル基であり、 R_2 が炭素数 1~3 のアルキルアミノ基またはジメチルアミノ基であり、 Z が $=CH-NO_2$ または $=N-NO_2$ である請求項 9 記載の殺虫剤。

【請求項 11】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 が水素原子、または、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 が水素原子かつ X_7 がメチル基、または、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_6 、 X_7 が水素原子かつ X_5 がメチル基、または、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 が水素原子かつ X_6 および X_7 がメチル基であり、 R_1 が水素原子であり、 R_2 がメチルアミノ基またはジメチルアミノ基であり、 Z が $=CH-NO_2$ または $=N-NO_2$ である請求項 10 記載の殺虫剤。

【請求項 12】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 が水素原子、または、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 が水素原子かつ X_7 がメチル基であり、 R_1 が水素原子であり、 R_2 がメチルアミノ基であり、 Z が $=CH-NO_2$ である請求項 11 記載の殺虫剤。

【請求項 13】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 が水素原子、または、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 が水素原子かつ X_7 がメチル基であり、 R_1 が水素原子であり、 R_2 がメチルアミノ基であり、 Z が $=N-NO_2$ である請求項 11 記載の殺虫剤。

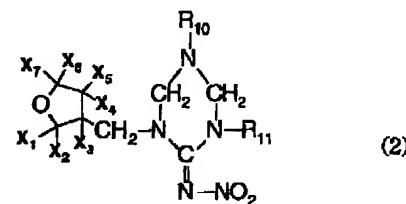
【請求項 14】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 が水素原子、または、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 が水素原子かつ X_7 がメチル基であり、 R_1 と Y_1 が同時に炭素数 1~3 のアルキルオキシカルボニル基、炭素数 1~6 のアルキルカルボニル基、炭素数 2~3 のアルケニルカルボニル基、炭素数 3~6 のシクロアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、炭素数 1~4 のアルキル置換ベンゾイル基、ハロゲン原子置換ベンゾイル基、2-フラニルカルボニル基または N、N-ジメチルカルバモイル基を表わし、 Y_2 がメチル基であり、 Z が $=N-NO_2$ である請求項 9 記載の殺虫剤。

【請求項 15】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 が水素原子、または、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 が水素原子かつ X_7 がメチル基であり、 R_1 と Y_1 が同時に炭素数 1~4 のアルキルカルボニル基またはシクロプロピルカルボニル基であり、 Y_2 がメチル基であり、 Z が $=N-NO_2$ である請求項 14 記載の殺虫剤。

【請求項 16】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 が水素原子、または、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 が水素原子かつ X_7 がメチル基であり、 R_1 が炭素数 1~4 のアルキルカルボニル基であり、 R_2 がジメチルアミノ基であり、 Z が $=N-NO_2$ である請求項 9 記載の殺虫剤。

【請求項 17】 式 (2) (化 3)

【化 3】



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 は水素原子、または炭素数 1~4 のアルキル基を表わし、 R_{10} は炭素数 1~5 のアルキル基またはベンジル基を表わし、 R_{11} は炭素数 1~5 のアルキル基またはベンジル基を表わす。) で表わされる化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な (テトラヒドロ-3-フラニル) メチルアミン誘導体、該誘導体を有効成分として含有する殺虫剤及びその中間体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、ニトロメチレン基、ニトロイ

ミノ基、シアノイミノ基を有するアミン化合物は数多く知られている（特開昭64-070468号公報、特開平2-171号公報、特開平4-154741号公報、特開平3-157308号公報等）。これらの公報には、分子中に複素環基を含むアミン化合物群が殺虫活性を示すという記載がある。しかしながら、本発明者らがこれらの化合物を合成し、殺虫活性について検討した結果、複素環基を有するすべてのアミン誘導体が殺虫活性を示すことではないことが判明した。すなわち、これらの公報に記載の化合物の中で見るべき活性を示す化合物は、複素環基としてチアゾリルメチル基またはピリジルメチル基を有するアミン誘導体に限られており、この事実は、J. Pesticide Sci. 18, 41 (1993) 等に記載されている。さらに、現在商品化が検討されている化合物は、複素環基としてピリジルメチル基を有する誘導体のみである。

[0003]

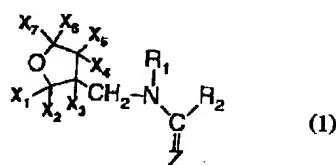
【本発明が解決しようとする課題】従つて本発明は、複素環基として前記のピリジルメチル基、あるいはチアゾリルメチル基を分子中に有せず、優れた殺虫活性を示し、しかも低毒性のニトロメチレン基、ニトロイミノ基あるいはシアノイミノ基を有するアミン誘導体を提供することを課題とする。

[0004]

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、式(1)で表わされる(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン誘導体がピリジルメチル基あるいはチアゾリルメチル基を分子構造中に持たないにもかかわらず優れた殺虫活性を有することを見い出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は式(1)(化4)

[0005]

【化4】

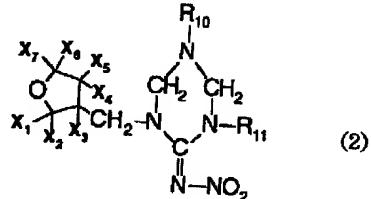


【0006】(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表わし、 R_1 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数3のアルケニル基、ベンジル基、基全体の炭素数が2～4のアルコキシアルキル基、炭素数1～3のアルキルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、炭素数1～6のアルキルカルボニル基、炭素数2～3のアルケニルカルボニル基、炭素数3～6のシクロアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、炭素数1～4のアルキル置換ベンゾイル基、ハログン原子置換ベンゾイル基、2-フラニルカルボニル基またはN、N-ジメチル

カルバモイル基を表わし、 R_2 は水素原子、アミノ基、メチル基、炭素数 1～5 のアルキルアミノ基、基全体の炭素数が 2～5 のジ置換アルキルアミノ基、1-ピロリジニル基、炭素数 3 のアルケニルアミノ基、炭素数 3 のアルキニルアミノ基、メトキシアミノ基、基全体の炭素数が 2～4 のアルコキシアルキルアミノ基、メチルチオ基または $-N(Y_1)Y_2$ (式中 Y_1 は、炭素数 1～3 のアルキルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、炭素数 1～6 のアルキルカルボニル基、炭素数 2～3 のアルケニルカルボニル基、炭素数 3～6 のシクロアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、炭素数 1～4 のアルキル置換ベンゾイル基、ハログン原子置換ベンゾイル基、2-フラニルカルボニル基、(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル基またはベンジル基を表し、 Y_2 は水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基を表わす。) を表わし、Z は $=N-NO_2$ 、 $=CH-NO_2$ または $=N-CN$ を表わす。) で表わされる (テトラヒドロ-3-フラニル) メチルアミン誘導体及び該誘導体を有効成分として含有する殺虫剤、及び式 (2) (化 5)

[10007]

【化5】



【0008】(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 は水素原子、または炭素数1～4のアルキル基を表わし、 R_{10} は炭素数1～5のアルキル基またはベンジル基を表わし、 R_{11} は炭素数1～5のアルキル基またはベンジル基を表わす。)で表わされる式(1)を製造するための中間体である。

【0009】上記式中の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 に関してアルキル基の典型的な例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i so-プロピル基、tert. -ブチル基等があげられ、好ましくはメチル基である。

【0010】R₁ に関してアルキル基の典型的な例としてはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、i s o-ブロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、s e c. -ブチル基、t e r t. -ブチル基、n-ペンチル基等があげられる。

【0011】R₁ に関してアルケニル基の典型的な例としては 1-プロペニル基、2-プロペニル基等があげられる。

【0012】R₁ に関してアルコキシアルキル基の典型的な例としてはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、iso-プロポキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基等があげられ

る。

【0013】R₁ に関するアルキルオキシカルボニル基の典型的な例としてはメチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、n-プロピルオキシカルボニル基、i s o-プロピルオキシカルボニル基等があげられる。

【0014】R₁ に関するアルキルカルボニル基の典型的な例としてはメチルカルボニル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基、i s o-プロピルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基、i s o-ブチルカルボニル基、s e c. -ブチルカルボニル基、t e r t. -ブチルカルボニル基、n-ペンチルカルボニル基、n-ヘキシルカルボニル基等があげられる。

【0015】R₁ に関するアルケニルカルボニル基の典型的な例としてはビニルカルボニル基、1-メチルビニルカルボニル基等があげられる。

【0016】R₁ に関するシクロアルキルカルボニル基の典型的な例としてはシクロプロピルカルボニル基、シクロブチルカルボニル基、シクロペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基等があげられる。

【0017】R₁ に関するアルキル置換ベンゾイル基の典型的な例としては2-メチルベンゾイル基、3-メチルベンゾイル基、4-メチルベンゾイル基、4-t e r t. -ブチルベンゾイル基等があげられる。

【0018】R₁ に関するハロゲン原子置換ベンゾイル基の典型的な例としては2-クロロベンゾイル基、3-クロロベンゾイル基、4-クロロベンゾイル基、3, 4-ジクロロベンゾイル基、4-フルオロベンゾイル基等があげられる。

【0019】R₁ は上記の如く種々の置換基をとることができると、好ましくは、水素原子、炭素数1~4のアルキルカルボニル基またはシクロプロピルカルボニル基である。

【0020】R₂ に関するアルキルアミノ基の典型的な例としてはメチルアミノ基、エチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、i s o-プロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基、i s o-ブチルアミノ基、s e c. -ブチルアミノ基、t e r t. -ブチルアミノ基、n-ペンチルアミノ基等があげられ、メチルアミノ基が好ましい。

【0021】R₂ に関するジ置換アルキルアミノ基の典型的な例としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、N-メチル-N-エチルアミノ基、N-メチル-N-n-ブチルアミノ基等があげられ、ジメチルアミノ基が好ましい。

【0022】R₂ に関するアルケニルアミノ基の典型的な例としては1-プロペニルアミノ基、2-プロペニルアミノ基等があげられる。

【0023】R₂ に関するアルキニルアミノ基の典型的な例としてはプロパルギルアミノ基等があげられる。

【0024】R₂ に関するアルコキシアルキルアミノ基

50

の典型的な例としてはメトキシメチルアミノ基、エトキシメチルアミノ基、n-プロポキシメチルアミノ基、i s o-プロポキシメチルアミノ基、メトキシエチルアミノ基、エトキシエチルアミノ基等があげられる。

【0025】R₂ に関するY₁ で示されるアルキルオキシカルボニル基の典型的な例としてはメチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、n-プロピルオキシカルボニル基、i s o-プロピルオキシカルボニル基等があげられる。

10 【0026】R₂ に関するY₁ で示されるアルキルカルボニル基の典型的な例としてはメチルカルボニル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基、i s o-プロピルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基、i s o-ブチルカルボニル基、s e c. -ブチルカルボニル基、t e r t. -ブチルカルボニル基、n-ペンチルカルボニル基、n-ヘキシルカルボニル基等があげられ、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基、i s o-プロピルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基、i s o-ブチルカルボニル基、s e c. -ブチルカルボニル基が好ましい。

20 【0027】R₂ に関するY₁ で示されるアルケニルカルボニル基の典型的な例としてはビニルカルボニル基、1-メチルビニルカルボニル基等があげられる。

【0028】R₂ に関するY₁ で示されるシクロアルキルカルボニル基の典型的な例としてはシクロプロピルカルボニル基、シクロブチルカルボニル基、シクロペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基等があげられ、シクロプロピルカルボニル基が好ましい。

30 【0029】R₂ に関するY₁ で示されるアルキル置換ベンゾイル基の典型的な例としては2-メチルベンゾイル基、3-メチルベンゾイル基、4-メチルベンゾイル基、4-t e r t. -ブチルベンゾイル基等があげられる。

【0030】R₂ に関するハロゲン原子置換ベンゾイル基の典型的な例としては2-クロロベンゾイル基、3-クロロベンゾイル基、4-クロロベンゾイル基、3, 4-ジクロロベンゾイル基、4-フルオロベンゾイル基等があげられる。

40 【0031】R₂ に関するY₂ で示されるアルキル基の典型的な例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、s e c. -ブチル基、t e r t. -ブチル基、n-ペンチル基等があげられ、メチル基が好ましい。

【0032】また、一般式(1)において、R₁とY₁ が同時に炭素数1~4のアルキルカルボニル基またはシクロプロピルカルボニル基である化合物が、殺虫活性および製造法の両面から好ましい。

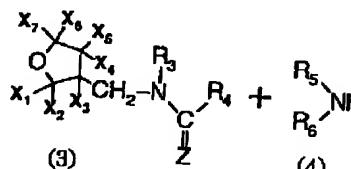
【0033】式(1)の化合物は、その置換基により以下に示す(A)法から(F)法までのいずれかの方法に

より製造できる。

【0034】(A)法

式(1)において、R₁がR₃を表わし、R₂がNR₅、R₆を表わす場合の式(1A)の製造方法を反応式*

反応式(1)



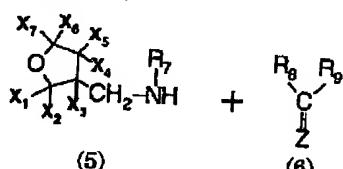
【0036】(式中、X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、X₇は前記の意味を表わし、R₃は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数3のアルケニル基、ベンジル基または炭素数2～4のアルコキシアルキル基を表わし、R₄は炭素数1～5のアルキルチオ基またはベンジルチオ基を表わし、R₅は炭素数1～5のアルキル基、炭素数3のアルケニル基、炭素数3のアルキニル基、メトキシ基、炭素数2～4のアルコキシアルキル基、(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル基またはベンジル基を表わし、R₆は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表わし、R₅とR₆が結合して1-ピロリジニル基を表わし、Zは前記の意味を表わす。)すなわち、式(3)で表わされる化合物と式(4)で表わされるアミン類を必要により塩基あるいは触媒の存在下、各種溶媒中で反応させて容易に製造することができる。

【0037】塩基としては過剰のアミンを使用するか、あるいは炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸塩類、磷酸三カリウム、磷酸三ナトリウム、磷酸一水素二カリウム、磷酸一水素二ナトリウム等の磷酸塩類、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の酢酸塩類等を使用することができる。

【0038】触媒としては4-(ジメチルアミノ)ピリジン、DBU、トリエチルアミン、ジアザビシクロウニセン等有機塩基類、イオン交換樹脂、シリカゲル類、ゼオライト等を使用することができる。

【0039】溶媒としては水をはじめ、メタノール、エタノール等を用いることができる。

反応式(2)

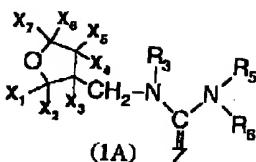


【0044】(式中、X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、X₇は前記の意味を表わし、R₇は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数3のアルケニル基、ベンジル基または炭素数2～4のアルコキシアルキル基を表わし、R₈は水素原子、アミノ基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～5のアルキルアミノ基、炭素数2～5のジ置換アルキルアミノ基、1-ピロリジニル

* (1) (化6) に示す。

【0035】

【化6】



※タノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、石油ベンジン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性極性溶媒、エチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、アセトン、ジイソプロピルケトン等のケトン類等を用いることができる。

【0040】反応温度及び反応時間は広範囲に変化させることもできるが、一般的には、反応温度は-20～200℃、好ましくは0～150℃、反応時間は0.01～50時間、好ましくは0.1～15時間である。

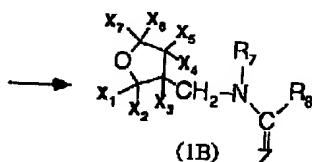
【0041】反応式(1)で式(3)で表わされる化合物は、たとえば、特開昭64-70468号公報に記載の方法に従っても製造することができる。反応式(1)で式(4)で表わされる化合物は、公知の方法により製造することができる。

【0042】(B)法

式(1)において、R₁がR₇を表わし、R₂がR₈を表わす場合の式(1B)の製造方法を反応式(2)(化7)に示す。

【0043】

【化7】



基、炭素数3のアルケニルアミノ基、炭素数3のアルキニルアミノ基、メトキシアミノ基、炭素数2～4のアルコキシアルキルアミノ基、炭素数1～5のアルキルチオ基またはベンジルチオ基を表わし、R₉はアミノ基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数1～5のアルキルチオ基またはベンジルチオ基を表わし、Zは前記の意味を表わす。)

すなわち、式(5)で表わされる化合物と式(6)で表わされる化合物との反応により容易に、かつ高収率で製造することができる。

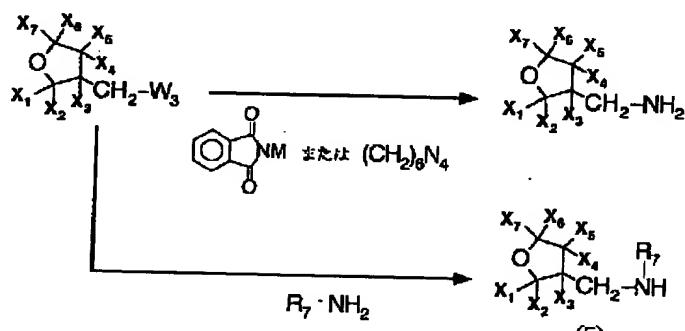
【0045】反応は必要により塩基あるいは触媒の存在下、各種溶媒中で反応させて容易に製造することができる。

【0046】塩基としては炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸塩類、磷酸三カリウム、磷酸三ナトリウム、磷酸一水素二カリウム、磷酸一水素二ナトリウム等の磷酸塩類、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の酢酸塩類等を使用することができる。

【0047】触媒としては4-(ジメチルアミノ)ピリジン、DBU、トリエチルアミン、ジアザビシクロウニセン等有機塩基類、p-トルエンスルホン酸、メタヌルホン酸等のスルホン酸類、硫酸、塩化水素、リン酸等の鉱酸類、イオン交換樹脂、シリカゲル類、ゼオライト等を使用することができる。

【0048】溶媒としては水をはじめ、メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール等のアルコール*

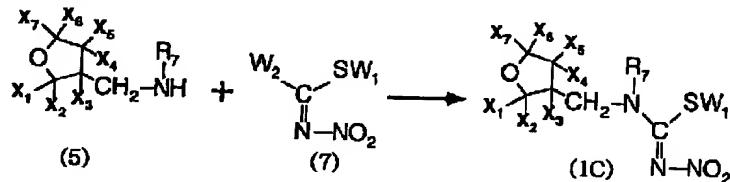
反応式(2A)



【0052】(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 は前記の意味を表わし、 W_3 はハロゲン原子、トルエンスルホニルオキシ基、メタヌルホニルオキシ基またはトリフルオロメタンスルホニルオキシ基を表わし、Mはナトリウム原子、カリウム原子を表わし、 R_7 は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数3のアルケニル基、ベンジル基または炭素数2~4のアルコキシアルキル基を表わす。)

すなわち、(テトラヒドロ-3-フラン)メタノール誘導体をチオニルクロライド、オキシ塩化リソ、三臭化リソ、トリフェニルfosfin/四臭化炭素、トリフェニルfosfin/四塩化炭素等のハロゲン化剤によりハロゲン化物あるいはトリフルオロメタンスルホン酸無※

反応式(3)



*類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、石油ベンジン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性極性溶媒、エチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、アセトン、ジイソプロピルケトン等のケトン類等を用いることができる。

【0049】反応温度及び反応時間は広範囲に変化させることもできるが、一般的には、反応温度は-20~200℃、好ましくは0~150℃、反応時間は0.01~50時間、好ましくは0.1~15時間である。

【0050】反応式(2)で式(5)で表わされる化合物は、反応式(2A)(化8)の方法により製造することができる。

【0051】

【化8】

※水物等のスルフォネート化剤によりスルフォネート化物に変換し、次にフタルイミドカリウムを用いるガブリエル法、ヘキサメチレンテトラミンを用いるデルピン法等の公知のアミン合成法、あるいはアルキルアミン類との反応により製造することができる。

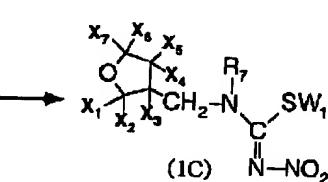
【0053】反応式(2)で式(6)で表わされる化合物は、Chem. Ber., 100卷, 591頁に記載されている方法等により製造することができる。

【0054】(C)法

式(1)において、 R_1 が R_7 を表わし、 R_2 が SW_1 を表わし、乙が $=N-NO_2$ を表わす場合の式(1C)の製造方法を反応式(3)(化9)に示す。

【0055】

【化9】



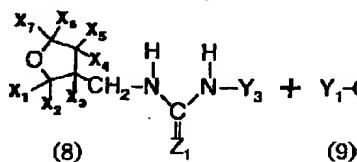
13

【0056】(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 は前記の意味を表わし、 R_7 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ベンジル基または炭素数2～4のアルコキシアルキル基を表わし、 W_1 は炭素数1～4のアルキル基を表わし、 W_2 はイミド基を表わす。) すなわち、式(5)で表わされる化合物と式(7)で表わされる化合物との反応により容易に、かつ高収率で製造することができる。

【0057】反応は必要により塩基の存在下、各種溶媒中で反応させて容易に製造することができる。

【0058】塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属類水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化アルカリ土類金属類、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の水素化アルカリ金属類、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等のアルカリ金属アルコラート類、酸化ナトリウム等のアルカリ金属酸化物類、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸塩類、磷酸三カリウム、磷酸三ナトリウム、磷酸一水素二カリウム、磷酸一水素二ナトリウム等の磷酸塩類、酢酸ナトリウム酢酸カリウム等の酢酸塩類、ピリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、DBU、トリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン等有機塩基類等を使用することができる。

【0059】溶媒としては水をはじめ、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素*



【0065】(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 は前記の意味を表わし、 Y_3 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表わし、 Y_1 は炭素数1～3のアルキルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、炭素数1～6のアルキルカルボニル基、炭素数2～3のアルケニルカルボニル基、炭素数3～6のシクロアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、炭素数1～4のアルキル置換ベンゾイル基、ハロゲン原子置換ベンゾイル基または2-フラニルカルボニル基、N、N-ジメチルカルバモイル基を表わし、 Z_1 は=N-NO₂または=N-CNを表わす。)

すなわち式(8)で表される化合物と式(9)で表される化合物との反応により容易に、かつ高収率で製造することができる。

【0066】反応は塩基の存在下、各種溶媒中で反応させて容易に製造することができる。

【0067】塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属類水酸化マグネシウム、

14

*類、ヘキサン、ヘプタン、石油ベンジン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性極性溶媒、エチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、アセトン、ジイソプロピルケトン等のケトン類等を用いることができる。

10 【0060】反応温度及び反応時間は広範囲に変化させることもできるが、一般的には、反応温度は-30~200℃、好ましくは-20~150℃、反応時間は0.0.1~5.0時間、好ましくは0.1~1.5時間である。

【0061】反応式(3)で式(5)で表わされる化合物は、前述の反応式(2A)の方法により製造することができる。

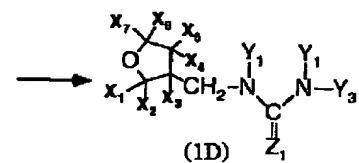
【0062】反応式(3)～式(7)で表わされる化合物は、特開平5-9173号公報等の方法により製造することができる。

20 【0063】(D) 法

式(1)において、 R_1 が Y_1 を表わし、 R_2 が NY_1
 Y_3 を表わし、Zが Z_1 を表わす場合の式(1D)の製
 造方法を反応式(4)(化10)に示す。

〔0064〕

【化 10】



水酸化カルシウム等の水酸化アルカリ土類金属類、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の水素化アルカリ金属類、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等のアルカリ金属アルコラート類、酸化ナトリウム等のアルカリ金属酸化物類、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸塩類、磷酸三カリウム、磷酸三ナトリウム、磷酸一水素二カリウム、磷酸一水素二ナトリウム等の磷酸塩類、酢酸ナトリウム酢酸カリウム等の酢酸塩類、ピリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、DBU、トリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン等有機塩基類等を使用することができる。

40 類、酢酸ナトリウム酢酸カリウム等の酢酸塩類、ピリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、DBU、トリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン等有機塩基類等を使用することができる。

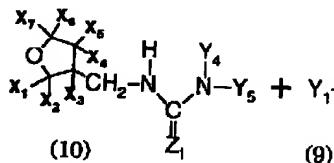
【0068】溶媒としては水をはじめ、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、石油ベンジン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン等の非

プロトン性極性溶媒、エチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、アセトン、ジイソプロピルケトン等のケトン類、塩化メチレン、クロロホルム等の塩素系溶媒等を用いることができる。

【0069】反応温度及び反応時間は広範囲に変化させることもできるが、一般的には、反応温度は-20~200℃、好ましくは0~150℃、反応時間は0.01~50時間、好ましくは0.1~15時間である。

【0070】反応式(4)～式(8)で表される化合物*

反应式 (5)



【0074】(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 は前記の意味を表わし、 Y_4 は炭素数1～5のアルキル基を表わし、 Y_5 は炭素数1～5のアルキル基を表わし、 Y_1 は炭素数1～3のアルキルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、炭素数1～6のアルキルカルボニル基、炭素数2～3のアルケニルカルボニル基、炭素数3～6のシクロアルキルカルボニル基、ベンゾイル基、炭素数1～4のアルキル置換ベンゾイル基、ハロゲン原子置換ベンゾイル基、2-フランカルボニル基またはN、N-ジメチルカルバモイル基を表わす。 Z_2 は=N-NO₂または=N-CNを表わす。)

すなわち式(10)で表わされる化合物と式(9)で表わされる化合物との反応により容易に、かつ高収率で製造することができる。

【0075】反応は塩基の存在下、各種溶媒中で反応させて容易に製造することができる。

【0076】塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属類水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化アルカリ土類金属類、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の水素化アルカリ金属類、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等のアルカリ金属アルコラート類、酸化ナトリウム等のアルカリ金属酸化物類、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸塩類、燐酸三カリウム、燐酸三ナトリウム、燐酸一水素二カリウム、燐酸一水素二ナトリウム等の燐酸塩類、酢酸ナトリウム酢酸カリウム等の酢酸塩類、ピリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、DBU、トリエチルアミン、ジアザビンクロウンデセン等有機塩基類等を使用することができる。

*は、反応式（1）または反応式（2）の方法により製造することができる。

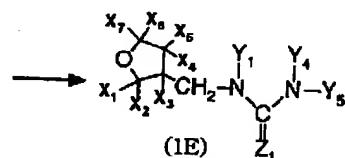
【0071】反応式(4)で式(9)で表される化合物は、公知の酸クロライドの合成法により公知のカルボン酸から製造することができる。

【0072】(E) 法

式(1)において、 R_1 が Y_1 を表わし、 R_2 が NY_4
 Y_5 を表わし、Zが Z_1 を表わす場合の式(1E)の製
造方法を反応式(5)(化11)に示す。

10 [0073]

[化111]



【0077】溶媒としては水をはじめ、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール、

20 類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、石油ベンジン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性極性溶媒、エチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、ブロピオニトリル等のニトリル類、アセトン、ジイソプロピルケトン等のケトン類、塩化メチレン、クロロホルム

30 等の塩素系溶媒等を用いることができる。

【0078】反応温度及び反応時間は広範囲に変化させることもできるが、一般的には、反応温度は-20~200℃、好ましくは0~150℃、反応時間は0.01~50時間、好ましくは0.1~15時間である。

【0079】反応式(5)で式(10)で表わされる化合物は、反応式(1)または反応式(2)の方法により製造することができる。

【0080】反応式(5)で式(9)で表わされる化合物は、公知の酸クロライドの製造法により公知のカルボン酸から製造することができる。

【0081】(F) 法

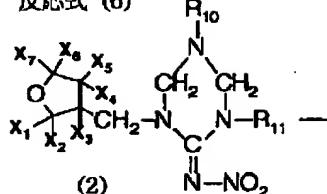
式(1)において、 R_1 が水素原子を表わし、 R_2 が NHR_{11} を表わし、Z が $=N-NO_2$ を表わす場合の式(1F)の製造方法を反応式(6) (化12) に示す。

[0082]

【化 12】

17

反應式(6)

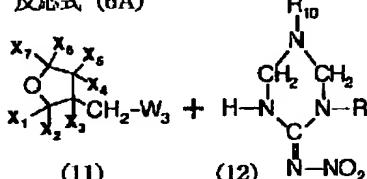


【0083】(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 は前記の意味を表わし、 R_{10} は炭素数1～5のアルキル基またはベンジル基を表わし、 R_{11} は炭素数1～5のアルキル基またはベンジル基を表わす。) すなわち、式(2)で表わされる化合物を酸性条件で処理することにより容易に、かつ高収率で製造することができる。

【0084】反応は酸あるいは必要により触媒の存在下、各種溶媒中で反応させて容易に製造することができる。

【0085】使用する酸あるいは触媒としてはp-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等のスルホン酸類、硫酸、塩化水素酸、リン酸等の鉱酸類、イオン交換樹脂、シリカゲル類、ゼオライト等を使用することが出来る。溶媒としては水をはじめ、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、石油ベンジン等の脂肪族炭化水素類、*

反應式 (BA)



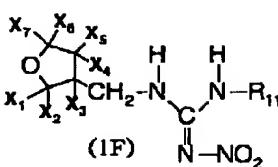
【0089】(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、 X_7 は前記の意味を表わし、 W_3 は塩素原子、臭素原子、トルエンスルホニルオキシ基、メタンスルフォニルオキシ基、トリフルオロメタンスルフォニルオキシ基を表わし、 R_{10} は炭素数1～5のアルキル基またはベンジル基を表わし、 R_{11} は炭素数1～5のアルキル基またはベンジル基を表わす。)

反応は式(11)で表わされる化合物と式(12)で表わされる化合物との反応により容易に、かつ高収率で製造することができる。

【0090】反応は必要により塩基あるいは触媒の存在下、各種溶媒中で反応させて容易に製造することができる。

【0091】塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属類水酸化マグネシウム水酸化カルシウム等の水酸化アルカリ土類金属類、水素化ナトリウム水素化カリウム等の水素化アルカリ金属類、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等のアルカリ金属アルコラート類、酸化ナトリウム等のアルカリ金属酸化物類、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸

18



*ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性

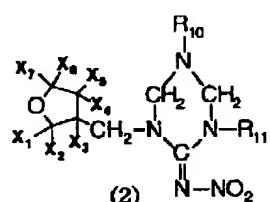
10 極性溶媒、エチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、
1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、アセトン、ジイソプロピルケトン等のケトン類等を用いることができる。

【0086】反応温度及び反応時間は広範囲に変化させることもできるが、一般的には、反応温度は-20~150℃、好ましくは室温~100℃、反応時間は0.01~50時間、好ましくは0.1~10時間である。

【0087】反応式(6)で式(2)で表わされる化合物は、反応式(6A)(化13)の方法により製造することができる。

[0088]

[化 1.3.]



塩類、磷酸三カリウム、磷酸三ナトリウム、磷酸一水素二カリウム、磷酸一水素二ナトリウム等の磷酸塩類、酢酸ナトリウム酢酸カリウム等の酢酸塩類、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、DBU、トリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン等有機塩基類等を使用することができる。

【0092】溶媒としては水をはじめ、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、石油ベンジン等の脂肪族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性極性溶媒、エチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、アセトン、ジイソプロピルケトン等のケトン類等を用いることができる。

【0093】反応温度及び反応時間は広範囲に変化させることもできるが、一般的には、反応温度は-30~2

00°C、好ましくは-20~150°C、反応時間は0.01~50時間、好ましくは0.1~1.5時間である。

【0094】反応式(6A)で式(11)で表わされる化合物は、(テトラヒドロ-3-フラン)メタノール誘導体を、チオニルクロライド、オキシ塩化リン、三臭化リン、トリフェニルfosfin/四臭化炭素、トリフェニルfosfin/四塩化炭素等のハロゲン化剤によりハロゲン化あるいはトシリクロライド、メタンスルフォニルクロライド、トリフルオロメタンスルホン酸無水物等のスルフォネート化剤によりスルフォネート化することにより製造することができる。

【0095】反応式(6A)で式(12)で表わされる化合物は、モノアルキル置換ニトログアニジンまたはモノベンジル置換ニトログアニジンと一级アミンおよびホルムアルデヒドから製造することができる。

【0096】式(1)で表わされる化合物は異性体(cis-及びtrans-異性体)並びに互変異性体として存在しうる。また、テトラヒドロフラン環の3位に不整炭素が存在し、光学活性異性体、ラセミ体及び任意の割合の混合物として存在しうる。また、テトラヒドロフラン環にアルキル置換基が存在する場合、ジアステレオマーが存在する場合があり、これらの異性体は、任意の割合の混合物として存在しうる。この種の全ての異性体及び互変異生体、並びにその混合物も本発明に包含される。

【0097】本発明にかかる一般式(1)のニトロメチレン基、ニトロイミノ基、シアノイミノ基を有するアミン誘導体は、(テトラヒドロ-3-フラン)メチル基を有することを特徴とする。例えば、一般式(1)において、テトラヒドロフラン環の酸素原子を硫黄原子あるいは窒素原子に置き換えた時、殺虫活性は全く失われる。また、酸素原子の位置も3位にあることが特徴的であり、2位に酸素原子を有するテトラヒドロ-2-フルメチルアミン誘導体も全く殺虫活性を示さない。すなわち、飽和複素環誘導体において極めて限定された構造である(テトラヒドロ-3-フラン)メチルアミン誘導体のみが、極めて特徴的に殺虫活性示すのである。

【0098】本発明の式(1)で表わされる誘導体は強力な殺虫作用を持ち、殺虫剤として農業、園芸、畜産、林業、防疫、家屋等の多様な場面において使用することができます。また、本発明の式(1)で表わされる誘導体は植物、高等動物、環境等に対して害を与えることなく、有害昆虫に対して的確な防除効果を發揮する。

【0099】その様な害虫としては例えば、アワヨトウ、イネヨトウ、フタオビコヤガ、タマナヤガ、ワターカキリバ、オオタバコガ、シロイチモジョトウ、ハスモントウ、カブラヤガ、ヨトウガ、タマナギンウワバ、ニカマイガ、コブノマイガ、サンカマイガ、ナシオオシンクイ、ハイマダラメイガ、マメノマイガ、イネツトムシ、ワターカミムシ、ジャガイモガ、モンシロチョウ、

ノシメマダラメイガ、チャノコカクモンハマキ、キンモンホソガ、ミカンハモグリガ、ブドウホソハマキ、ナシヒメシンクイ、マメシンクイガ、モモシンクイガ、ブドウスカシバ、チャノホソガ、コナガ、イガ等の鱗翅目害虫；タバココナジラミ、オンシツコナジラミ、ミカントゲコナジラミ、ワタアブラムシ、ユキヤナギアブラムシ、リンゴワタムシ、モモアカアブラムシ、ダイコンアブラムシ、ニセダイコンアブラムシ、マメアブラムシ、コミカンアブラムシ、ミカンクロアブラムシ、ブドウネアブラムシ、ムギミドリアアブラムシ、ジャガイモヒゲナガアブラムシ、チャノミドリヒメヨコバイ、フタテンヒメヨコバイ、ヒメトビウンカ、トビイロウンカ、セジロウンカ、ツマグロヨコバイ、タイワンツマグロヨコバイ、シロオオヨコバイ、ルビーロウムシ、オリーブカタカイガラムシ、サンホーゼカイガラムシ、リンゴカキカイガラムシ、アカマルカイガラムシ、アカホシマルカイガラムシ、ヤノネカイガラムシ、クワコナカイガラムシ、ミカンコナカイガラムシ、イセリアカイガラムシ、リンゴキジラミ、ミカンキジラミ、ミナミアオカメムシ、ホソヘリカメムシ、ナシグンバイ等の半翅目害虫；イネミズゾウムシ、イネドロオイムシ、キスジノミハムシ、コロラドハムシ、テンサイトビハムシ、*Diabrotica* spp.、コクゾウムシ、クリヤケシキスイ、ニジュウヤホシテントウ、インゲンマメゾウムシ、アズキゾウムシ、ヨツモンマメゾウムシ、ドウガネブイブイ、ヒメコガネ、マメコガネ、ゴマダラカミキリ、タバコシバンムシ、ヒメマルカツオブシムシ、コクヌストモドキ、ヒラタキクイムシ等の鞘翅目害虫；アカイエカ、チカイエカ、シナハマダラカ、ヒトスジシマカ、イネハモグリバエ、ダイズサヤタマバエ、イネカラバエ、イネミギワバエ、イエバエ、クロキンバエ、タマネギバエ、ウリミバエ、ミカンコミバエ等の双翅目害虫；ネギアザミウマ、カキクダアザミウマ、ミナミキロアザミウマ、イネアザミウマ、チャノキイロアザミウマ等のアザミウマ目昆虫；クロゴキブリ、ヤマトゴキブリ、ワモンゴキブリ、チャバネゴキブリ、コバネイナゴ、トノサマバッタ等の直翅目害虫；カブラハバチ等の膜翅目害虫；ナミハダニ、カンザワハダニ、ミカンハダニ、リンゴハダニ、チャノホコリダニ、ミカンサビダニ、ニセナシサビダニ、イエダニ、ツツガムシ類、ケナガコナダニ等のダニ目害虫；その他イヌノミ、アタマジラミ、ヤマトシロアリ、ヤケヤスデ、ゲジなどをあげることが出来る。

【0100】本発明の式(1)で表わされる化合物を実際に施用する場合には、他の成分を加えずに単味の形でも使用できるが、防除薬剤として使いやすくするため担体を配合して適用するのが一般的である。

【0101】本発明化合物の製剤化に当たっては、何らの特別の条件を必要とせず、一般農薬に準じて当業技術の熟知する方法によって乳剤、水和剤、粉剤、粒剤、微粒剤、フロアブル剤、マイクロカプセル剤、油剤、エア

ゾール、薫煙剤、毒餌等の任意の剤型に調整でき、これらをそれぞれの目的に応じた各種用途に供しうる。

【0102】ここでいう担体とは、処理すべき部位への有効成分の到達を助け、また有効成分化合物の貯蔵、輸送、取扱いを容易にするために配合される液体、固体または気体の合成または天然の無機または有機物質を意味する。

【0103】適当な固体担体としては例えばモンモリロナイト、カオリナイト、ケイソウ土、白土、タルク、バーミキュライト、石膏、炭酸カルシウム、シリカゲル、硫安等の無機物質、大豆粉、鋸屑、小麦粉、ペクチン、メチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ワセリン、ラノリン、流動パラフィン、ラード、植物油等の有機物質等があげられる。

【0104】適当な液体担体としては例えばトルエン、キシレン、クメン、ソルベントナフサ等の芳香族炭化水素類、ケロシン、鉱油等のパラフィン系炭化水素類、メチレンクロリド、クロロホルム、4塩化炭素等のハログン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチルエステル、酢酸ブチルエステル、脂肪酸グリセリンエステル等のエステル類アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、水等があげられる。

【0105】さらに本発明の式(1)で表わされる化合物の効力を増強するために、製剤の剤型、適用場面等を考慮して目的に応じてそれぞれ単独に、または組合させて以下のような補助剤を使用することもできる。

【0106】乳化、分散、拡展、潤滑、結合、安定化等の目的で使用する助剤としてはリグニンスルホン酸塩類等の水溶性塩基類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキル硫酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、多価アルコールエステル類等の非イオン性界面活性剤、ステアリン酸カルシウム、ワックス等の滑剤、イソプロピルヒドロジエンホスフェート等の安定剤、その他メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、アラビアゴム等があげられる。しかし、これらの成分は以上のものに限定されるものではない。

【0107】さらにこれら本発明の式(1)で表わされる化合物は2種以上の配合使用によって、より優れた殺虫活性を発現させることも可能であり、また他の生理活性物質、例えばアレスリン、テトラメトリン、レスメトリン、フェノトリン、フラメトリン、ペルメトリン、シ

ペルメトリン、デルタメトリン、シハロトリン、シフルトリン、フェンプロパトリン、トラロメトリン、シクロプロトリン、フルシトリネット、フルバリネット、アクリナトリン、テフルトリン、シラフルオルフェン、ビフェントリン、エンペントリン、ベータサイフルスリン、ゼータサイバーメスリン等の合成ピレスロイド系殺虫剤およびこれらの各種異性体あるいは除虫菊エキス、DDVP、シアノホス、フェンチオン、フェニトロチオン、ジクロルフェンチオン、テトラクロルビンホス、ジメチルビンホス、クロルフェンビンホス、プロパホス、メチルパラチオン、テメホス、ホキシム、アセフェート、イソフェンホス、サリチオン、DEP、EPN、エチオン、メカルバム、ピリダフェンチオン、ダイアジノン、ピリミホスメチル、エトリムホス、イソキサチオン、キナルホス、クロルピリホスメチル、クロルピリホス、ホサロン、ホスマット、メチダチオン、オキシデプロホス、バミドチオン、マラチオン、フェントエート、ジメトエート、ホルモチオン、チオメトン、エチルチオメトン、ホレート、テルブホス、プロフェノホス、プロチオホス、スルプロホス、ピラクロホス、モノクロトホス、ナレド、ホスチアゼート等の有機リン系殺虫剤、NAC、MTMC、MIPC、BPMC、XMC、PHC、MPMC、エチオフェンカルブ、ベンダイオカルブ、ピリミカーブ、カルボスルファン、ベンフラカルブ、メンミル、オキサミル、アルジカルブ、等のカーバメート系殺虫剤、エトフェンプロックス、フルフェンプロックス、ハルフェンプロックス等のアリールプロビルエーテル系の殺虫剤、シラフルオフェン等のシリルエーテル系化合物。硫酸ニコチン、ポリナクチン複合体、アベルメクチン、ミルベメクチン等の殺虫性天然物、カルタップ、チオシクラム、ベンスルタップ、ジフルベンズロン、クロルフルアズロン、テフルベンズロン、トリフルムロン、フルフェノクスロン、ノバルロン、フルシクロクスロン、ヘキサフルムロン、フルアズロン、イミダクロプリド、ニテンピラム、NI-25、ピメトジン、フィブロニル、ブプロフェジン、フェノキシカルブ、ピリプロキシフェン、メトブレン、ハイドロブレン、キノブレン、エンドスルファン、ジアフェンチウロン、トリアズロン、テブフェノジド等の殺虫剤、ケルセン、CPCBS、BPPS、テトラジホン、アミトラズ、ベンゾメート、フェノチオカーブ、ヘキサチアゾックス、酸化フェンブタスズ、ジエノクロル、クロフェンテジン、ピリダベン、フェンピロキシメート、テブフェンピラド、ピリミディフェン、アグリモント等の殺ダニ剤、その他の殺虫剤、殺ダニ剤あるいは殺菌剤、殺線虫剤、除草剤、植物生長調整剤、肥料、土壤改良資材、BT剤、微生物の生産毒素、天然または合成の昆虫ホルモン攪乱剤、誘引剤、忌避剤、昆虫病原性微生物類や小動物類等その他の農薬等と混合することによりさらに効果の優れた多目的組成物をつくることもでき、また相乗効

果も期待できる。

【0108】なお、本発明の式(1)で表わされる化合物は光、熱、酸化等に安定であるが、必要に応じ酸化防止剤あるいは紫外線吸収剤、例えばBHT(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、BHA(ブチルヒドロキシアニソール)のようなフェノール誘導体、ビスフェノール誘導体、またフェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、フェネチジンとアセトンの縮合物等のアリールアミン類あるいはベンゾフェノン系化合物類を安定剤として適量加えることによって、より効果の安定した組成物を得ることが出来る。

【0109】本発明の式(1)で表わされる化合物の殺虫剤は該化合物を0.0000001~95重量%、好ましくは0.0001~50重量%含有させる。

【0110】本発明殺虫剤を施用するには、一般に有効成分0.001~5000ppm、好ましくは0.01~1000ppmの濃度で使用するのが望ましい。また、10aあたりの施用量は、一般に有効成分で1~300gである。

【0111】

【実施例】次に、実施例及び参考例により本発明の内容を具体的に説明する。

【0112】実施例 1 1-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}アミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン(化合物No. 1)の製造

(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン7.0g、1,1-ビス(メチルチオ)-2-ニトロエチレン12.5g、アセトニトリル100mlの混合物を5時間加熱還流した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;酢酸エチル:ヘキサン=1:1)で精製し、6.6gの1-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}アミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレンを得た。次に得られた1-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}アミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン4.0g、40%メチルアミンメタノール溶液6.0ml、1N水酸化ナトリウム水溶液20ml、エタノール20mlの混合物を室温で5時間攪拌した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;酢酸エチル:メタノール=9:1)で精製し、3.2gの1-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}アミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレンを得た。

【0113】実施例 2 1-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}アミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン(化合物No. 1)の製造

1-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}アミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン1.79g、40%メチルアミンメタノール溶液1ml、エタノール30mlの混合物を室温で5時間攪拌した。反応液 50

を減圧濃縮し、得られた油状物をカラムクロマトグラフィーで精製し、1.54gの1-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}アミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレンを得た。

【0114】実施例 3 1-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}アミノ]-1-エチルアミノ-2-ニトロエチレン(化合物No. 2)の製造

1-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}アミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン0.51

g、エチルアミン水溶液1ml、エタノール10mlの混合物を室温で5時間攪拌した。反応液を減圧濃縮し、得られた油状物をカラムクロマトグラフィーで精製し、1-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}アミノ]-1-エチルアミノ-2-ニトロエチレン0.50gを得た。

【0115】実施例 4 1-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}アミノ]-1-ジメチルアミノ-2-ニトロエチレン(化合物No. 3)の製造

1-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}アミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン4.0g、

50%ジメチルアミン水溶液10ml、アセトニトリル50mlの混合物を室温で1時間攪拌した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;酢酸エチル:アセトン=1:1)で精製し、2.8gの1-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}アミノ]-1-ジメチルアミノ-2-ニトロエチレンを得た。

【0116】実施例 5 1-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}アミノ]-1-(1-ピロリジニル)-2-ニトロエチレン(化合物No. 4)の製造

1-[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}アミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン1.2g、ピロリジン1.5ml、アセトニトリル15mlの混合物を室温で1時間攪拌した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;酢酸エチル:アセトン=1:1)で精製し、0.92gの1-

[{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}アミノ]-1-(1-ピロリジニル)-2-ニトロエチレンを得た。

【0117】実施例 6 1-[N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン(化合物No. 6)の製造

(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトシラート1.

42g、ヨウ化ナトリウム0.15g、炭酸カリウム1.70g、40%メチルアミンメタノール溶液18mlの混合物を5時間加熱還流した。不溶物を濾別後、反応液を減圧濃縮し、得られた粗N-[(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]-N-メチルアミンに、1,1-ビス(メチルチオ)-2-ニトロエチレン1.00

g、アセトニトリル 14 ml を加え、4時間加熱還流した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；酢酸エチル：ヘキサン=1:1）で精製し、1.00 g の 1-[N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]-N-メチルアミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレンを得た。得られた 1-[N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]メチルアミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン 0.9 g、40%メチルアミンメタノール溶液 15 ml の混合物を室温で45分間攪拌した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；酢酸エチル：メタノール=3:1）で精製し、0.45 g の 1-[N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]-N-メチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレンを得た。

【0118】実施例 7 1-[N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]-N-エチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン（化合物No. 1 2）の製造

(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリシアート 4.09 g、70%エチルアミン水溶液 17 ml、2N水酸化ナトリウム水溶液 8.2 ml の混合物を 75°C で 6 時間攪拌した。反応液を減圧濃縮し得られた粗 N-[テトラヒドロ-3-フラニル]メチル]-N-エチルアミンに、1,1-ビス(メチルチオ)-2-ニトロエチレン 2.00 g、アセトニトリル 20 ml を加え、3時間加熱還流した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；酢酸エチル：ヘキサン=1:2）で精製し、0.81 g の 1-[N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]-N-エチルアミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレンを得た。

【0119】上記方法によって、得られる 1-[N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]-N-エチルアミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン 2.5 g、40%メチルアミンメタノール溶液 6 ml の混合物を室温で2時間攪拌した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；酢酸エチル：メタノール=7:1）で精製し、2.0 g の 1-[N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]-N-エチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレンを得た。

【0120】実施例 8 1-[N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]-N-プロピルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン（化合物No. 1 5）の製造

(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリシアート 3.00 g、ヨウ化ナトリウム 0.20 g、炭酸カリウム 3.50 g、プロピルアミン 4.00 g、エタノール 30 ml の混合物を 8 時間加熱還流した。不溶物を濾別後、反応液を減圧濃縮し得られた粗 N-[テトラヒド

ロ-3-フラニル)メチル]プロピルアミンに、1,1-ビス(メチルチオ)-2-ニトロエチレン 1.90 g、アセトニトリル 16 ml を加え、4時間加熱還流した。

反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；酢酸エチル：ヘキサン=1:2）で精製し、1.00 g の 1-[N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]-N-プロピルアミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレンを得た。得られた 1-[N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]-N-プロピルアミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン 0.25 g、40%メチルアミンメタノール溶液 3 ml の混合物を室温で40分間攪拌した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；酢酸エチル：メタノール=7:1）で精製し、0.22 g の 1-[N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]-N-プロピルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレンを得た。

【0121】実施例 9 1-[N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]-N-プロピルアミノ]-1-エチルアミノ-2-ニトロエチレン（化合物No. 1 6）の製造

1-[N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]-N-プロピルアミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン 0.25 g、70%エチルアミン水溶液 1 ml の混合物を室温で1時間攪拌した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；酢酸エチル：メタノール=7:1）で精製し、0.25 g の 1-[N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]-N-プロピルアミノ]-1-エチルアミノ-2-ニトロエチレンを得た。

【0122】実施例 10 1-[N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]-2-ニトロ-3-メチルグアニジン（化合物No. 20）の製造

(テトラヒドロ-3-フラニル)メタノール 10.0 g、無水トリフルオロメタンスルホン酸 29.5 g、ピリジン 10.0 g、ジクロロメタン 200 ml を室温で1時間攪拌した。反応溶液に水を注ぎ、有機層を分取し、1規定塩酸、水、飽和食塩水で洗浄、乾燥、濃縮し 20.0 g の 3-テトラヒドロフラニルメチルトリフラーを得た。1,5-ジメチル-2-ニトロイミノヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン 12.5 g、DMF 60 ml 中に室温で 60% 水素化ナトリウム 3.25 g を加え 1 時間攪拌後、室温で 3-テトラヒドロフラニルメチルトリフラー 20.0 g を加え、50°C で 2 時間攪拌した。室温に冷却後、2規定塩酸 50 ml を加え、50°C で 2 時間攪拌した。重曹で中和後、ジクロロメタンで抽出、乾燥、濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；酢酸エチル：ヘキサン=1:1）で精製し、7.8 g の 1-[N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル]-2-ニトロ-3-メチルグア

ニジンを得た。

【0123】実施例11 N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-(メチル)ニトログアニジン(化合物No. 26)の製造

(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリート0、71g、ヨウ化ナトリウム0.08g、炭酸カリウム0.85g、40%メチルアミンメタノール溶液9mlの混合物を5時間加熱還流した。不溶物を濾別後、反応液を減圧濃縮し得られた粗N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチルアミンに、S-メチル-N-(ニトロ)イソチオウレア0.38g、アセトニトリル7mlを加え、5時間加熱還流した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒；酢酸エチル)で精製し、0.40gのN-シアノ-N'-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル)アセトアミジンを得た。

【0124】実施例12 1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-2-ニトロ-3-メチルグアニジン(化合物No. 20)の製造

1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-2-(ニトロイミノ)-3,5-ジメチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン0.7g、1N塩酸水5ml、エタノール5mlの混合物を40°Cで1時間攪拌した。反応液を減圧濃縮し、カラムクロマトグラフィーで精製し、1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-2-ニトロ-3-メチルグアニジン0.4gを得た。

【0125】実施例13 1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-1-エチル-2-ニトロ-3-メチルグアニジン(化合物No. 29)の製造

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルアミン5.5gとS-メチル-N-ニトロ-N'-メチルイソチオウレア3.0g、エタノール30ml、DMAP 0.5gの混合物を、4時間加熱還流した。その後、反応液を減圧濃縮し、得られた粗油状物をカラムクロマトグラフィーにより精製した。1-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-1-エチル-2-ニトロ-3-メチルグアニジン1.1gを得た。

【0126】実施例14 N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル-N'-シアノ(メチルチオ)ホルムアミジン(化合物No. 50)の製造

(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン0.61g、90%S、S'-ジメチル-N-シアノカーボネート1.10g、アセトニトリル10mlの混合物を5時間加熱還流した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒；酢酸エチル：ヘキサン=1:1)で精製し、0.40gのN-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル-N'-シアノ(メチルチオ)ホルムアミジンを得た。

【0127】実施例15 N-シアノ-N'-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル)アセトアミジン(化

合物No. 55)の製造

(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン0.6g、エチルN-シアノアセトアミデート0.7g、エタノール10mlの混合物を室温で3時間攪拌した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒；酢酸エチル)で精製し、0.40gのN-シアノ-N'-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル)アセトアミジンを得た。

【0128】実施例16 N-シアノ-N'-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル)-N-メチルアセトアミジン(化合物No. 51)の製造

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチルアミン1.0g、エチルN-シアノアセトアミデート0.4g、エタノール10mlの混合物を室温で7時間攪拌した。反応液を減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒；酢酸エチル)で精製し、0.38gのN-シアノ-N'-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル)-N-メチルアセトアミジンを得た。

【0129】実施例17 N-[4-{(2-メチルテトラヒドロフラニル)メチル}-N'-メチル-N"-ニトログアニジン(化合物No. 58)の製造

2-メチル-4-ヒドロキシメチルテトラヒドロフラン1.00gおよびトリエチルアミン1.05gのジクロロメタン50ml溶液に氷冷下にてトリフルオロメタンスルホン酸無水物2.91gのジクロロメタン10ml溶液を5分かけて滴下した。反応液を氷冷下にて30分間、室温にて5時間攪拌したのち、反応液を減圧濃縮して得られた油状物を水素化ナトリウム(約60%)0.32gのジメチルホルムアミド5ml懸濁溶液に室温にて1-メチル-2-ニトロイミノ-5-メチル-1,3,5-トリアジン1.24gのジメチルホルムアミド5ml溶液を加え、60°Cにて30分間攪拌した反応液中に室温にてジメチルホルムアミド5ml溶液として加え、60°Cにて4時間攪拌した。反応液に塩酸(2M)7.2mlを加え、さらに60°Cにて3時間攪拌した。反応液を室温まで放冷したのち、酢酸エチルを加え、これを水にて洗浄し、有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。有機層を減圧濃縮して得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒；酢酸エチル)にて精製することによりN-[4-{(2-メチルテトラヒドロフラニル)メチル}-N'-メチル-N"-ニトログアニジン]77mgを赤褐色の油状物として得た。

【0130】実施例18 N-[4-{(2-メチルテトラヒドロフラニル)メチル}-N'-メチル-N"-ニトログアニジン(化合物No. 58)の製造

塩酸{4-(2-メチル)テトラヒドロフルルメチル}アミン5.70gおよびS-メチル-N-ニトロ-N'-フタロイルイソチオウレア9.07gのジクロロメタ

ン4.5ml溶液に氷冷下にてトリエチルアミン4.19gのジクロロメタン5ml溶液を10分間で滴下した。反応液を氷冷下にて2時間攪拌したのち析出した不溶物をろ別し、ろ液を塩酸水溶液(1M)および飽和食塩水にて洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥後、減圧濃縮して得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン:酢酸エチル=1:1)にて精製することによりS-メチル-N-[4-(2-メチル)テトラヒドロフリルメチル]-N'-ニトロイソチオウレア7.04gを無色の油状物として得た。このようにして得られるS-メチル-N-[4-(2-メチル)テトラヒドロフリルメチル]-N'-ニトロイソチオウレア9.39gのメタノール30ml溶液に室温にてメチルアミン(40%メタノール溶液)3.43gを加え、室温にて1.5時間攪拌した。反応液を減圧濃縮して得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:酢酸エチル)にて精製することによりN-[4-(2-メチル)テトラヒドロフラニル]メチル]-N'-メチル-N"-ニトログアニジン7.77gを無色の油状物として得た。

【0131】実施例19 1-[(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル] -1, 2-ジシクロヘキシカルボニル-2-メチル-3-ニトログアニジン(化合物No. 33)の製造

1-[(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル] -2-メチル-3-ニトログアニジン0.6g、水素化ナトリウム0.3g、アセトニトリル10mlを室温で発泡のなくなるまで攪拌し、シクロヘキシカルボン酸クロライド0.7gをアセトニトリル5mlに溶解し、氷冷下で滴下しながら加えた。その後室温で30min.攪拌した。反応液を濾過し、濾液を濃縮して得た油状物をシリカゲルカラム(展開溶媒:酢酸エチル:ヘキサン=1:1)で分離精製して0.87gの1-[(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル] -1, 2-ジシクロヘキシカルボニル-2-メチル-3-ニトログアニジンを得た。

【0132】実施例20 1-[(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル] -1, 2-ジエチルカルボニル-2-メチル-3-ニトログアニジン(化合物No. 35)の製造

1-[(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル] -2-メチル-3-ニトログアニジン0.6g、水素化ナトリウム0.3g、アセトニトリル10mlを室温で発泡のなくなるまで攪拌し、プロピオン酸クロライド1.0gをアセトニトリル5mlに溶解し、氷冷下で滴下しながら加えた。その後室温で30min.攪拌した。反応液を濾過し、濾液を濃縮して得た油状物をシリカゲルカラム(展開溶媒:酢酸エチル:ヘキサン=1:1)で分離精製して0.51gの1-[(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル] -1, 2-ジエチルカルボニル-2-メ

チル-3-ニトログアニジンを得た。

【0133】実施例21 1-[(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル] -1, 2-ジメトキシカルボニル-2-メチル-3-ニトログアニジン(化合物No. 38)の製造

1-[(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル] -2-メチル-3-ニトログアニジン1.0g、水素化ナトリウム0.5g、アセトニトリル10mlを室温で発泡のなくなるまで攪拌し、クロル蟻酸メチル1.5mlをアセトニトリル5mlに溶解した液を-5~3°Cで滴下しながら加えた。その後室温で30min.攪拌した。反応液を濾過し、濾液を濃縮して得た油状物をシリカゲルカラム(展開溶媒:酢酸エチル:ヘキサン=1:1)で分離精製して1.22gの1-[(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル] -1, 2-ジメトキシカルボニル-2-メチル-3-ニトログアニジンを得た。

【0134】実施例22 1-[(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル] -1, 2-ジベンゾイル-2-メチル-3-ニトログアニジン(化合物No. 40)の製造

1-[(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル] -2-メチル-3-ニトログアニジン1.0g、水素化ナトリウム0.5g、ジメチルホルムアミド10mlを室温で発泡のなくなるまで攪拌し、ベンゾイルクロライド1mlを滴下しながら加えた。その後室温で30min.攪拌した。反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出し、水洗、乾燥、濃縮して得た油状物をシリカゲルカラム(展開溶媒:酢酸エチル:ヘキサン=1:2)で分離精製して0.15gの1-[(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル] -1, 2-ジベンゾイル-2-メチル-3-ニトログアニジンを得た。

【0135】参考例1 1-[(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル] -2-(ニトロイミノ)-3, 5-ジメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン(化合物No. A1)の製造

1-[(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル] -2-(ニトロイミノ)-5-メチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン3.00g、水素化ナトリウム0.54g、DMF 40mlの混合物を、50°Cで30分間攪拌した。次に、メチルヨーダイド2.08gを加え70°Cで2時間攪拌した。反応液を飽和食塩水に排出し、塩化メチレンで数回抽出した。塩化メチレン溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮し、得られた粗油状物をカラムクロマトグラフィーで精製し、1.43gの1-[(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル] -2-(ニトロイミノ)-3, 5-ジメチルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジンを得た。

【0136】参考例2 (テトラヒドロ-3-フラニル) メチルアミン(化合物No. B1)の製造

N-[(テトラヒドロ-3-フラニル) メチル] フタルイミド1.50g、水8mlの懸濁溶液中に25%Na

OH 水溶液 $1\text{m}\text{l}$ を加え、 70°C で3時間攪拌した。反応液を $10\%\text{HC1}$ 水溶液に 70°C で滴下し、同温で5時間攪拌した。反応液が温かい間にトルエン $12\text{m}\text{l}$ を加え、水層を分取し $50\%\text{NaOH}$ 水溶液で弱アルカリ性とした後、ジクロロメタンで抽出、乾燥、減圧濃縮し 0.55g の(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミンを得た。

【0137】参考例 3 塩酸 {4-(2-メチル)テトラヒドロフリルメチル} アミン(化合物No. B4)の製造

(1) {4-(2-メチル)テトラヒドロフラン}メタノール 13.0g およびトリエチルアミン 12.5g のテトラヒドロフラン $85\text{m}\text{l}$ 溶液に氷冷下にてメタヌルホニルクロリド 14.1g のテトラヒドロフラン $10\text{m}\text{l}$ 溶液を30分間かけて滴下した。反応液を氷冷下にて1時間、室温にて2時間攪拌したのち、不溶物をろ別し、ろ液を減圧濃縮して得られた油状物およびフタルイミドカリウム 20.7g のジメチルホルムアミド $115\text{m}\text{l}$ 懸濁溶液を 80°C にて3時間攪拌した。反応液を室温まで放冷したのち酢酸エチルを加え、これを水にて洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥したのちこれを減圧濃縮し、得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン:酢酸エチル=2:1)にて精製し、さらに再結晶(酢酸エチル-ヘキサン)することによりN-(4-(2-メチル)テトラヒドロフリルメチル)フタルイミド 22.1g を無色の結晶として得た。

(2) N-(4-(2-メチル)テトラヒドロフリルメチル)フタルイミド 21.0g およびヒドラジン-水和物(98%) 4.86g のエタノール $100\text{m}\text{l}$ 溶液を2時間加熱環流した。反応液を室温まで放冷したのちこれに濃塩酸 $8.6\text{m}\text{l}$ を加え、室温にて1.5時間攪拌した。不溶物をろ別し、ろ液を減圧濃縮してエタノールを除去したのち水酸化ナトリウム水溶液を加えて水溶液をアルカリ性とした。この水溶液をジクロロメタンにて抽出し、有機層を無水炭酸カリウムにて乾燥したのち常圧濃縮して得られた油状物に酢酸エチル $60\text{m}\text{l}$ を加え、続いて氷冷下にて塩化水素酢酸エチル溶液(4M) $30\text{m}\text{l}$ を加えて析出した結晶をろ別することで塩酸(4-(2-メチル)テトラヒドロフリルメチル)アミン 5.70g を無色の結晶として得た。

【0138】参考例 4 {2-メチル-(4-テトラヒドロフラン)}メタノール(化合物No. C1)の製造

(1) 水素化ナトリウム 6.55g のジメチルホルムアミド $90\text{m}\text{l}$ 懸濁溶液に氷冷下にてマロン酸ジエチル 25.0g のジメチルホルムアミド $5\text{m}\text{l}$ 溶液を20分かけて滴下した。反応液を氷冷下にて1時間攪拌したのちクロロアセトン 17.3g のジメチルホルムアミド $5\text{m}\text{l}$ 溶液を加え、氷冷下にて1時間、室温にて6時間攪拌

50 10 b.p.: $125\text{--}135^\circ\text{C}$ (5mmHg)

(2) 水素化アルミニウムリチウム 5.00g のテトラヒドロフラン $100\text{m}\text{l}$ 懸濁溶液に氷冷下にて2-オキソプロピルマロン酸ジエチル 11.4g のテトラヒドロフラン $30\text{m}\text{l}$ 溶液を20分かけて滴下した。反応液を氷冷下にて1時間、室温にて4.5時間攪拌したのち、氷冷下にて水 $10\text{m}\text{l}$ を20分かけて滴下した。反応液を1時間加熱還流したのちろ過し、ろ過物をエタノール $200\text{m}\text{l}$ に懸濁させてこれを加熱還流した。懸濁液をろ過しろ液を先のろ液と合わせて減圧濃縮することにより2-ヒドロキシメチル-1,4-ペントンジオール 7.08g を無色の油状物として得た。

ν_{MAX} , neat(cm^{-1}): $3313, 2969, 2928, 1706, 1457, 1420, 1375, 1091, 1050$

(3) 2-ヒドロキシメチル-1,4-ペントンジオール 7.08g およびリン酸(85%) $7.3\text{m}\text{l}$ の混合物を 120°C にて3時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷したのち、水を加え、これをジクロロメタンにて抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥したのちこれを減圧濃縮してえられた油状物を減圧蒸留することにより{2-メチル-(4-テトラヒドロフラン)}メタノール 2.69g を無色の油状物として得た。

【0139】参考例 5 N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル)フタルイミド(化合物No. D4)の製造

(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリシアート 30.0g 、フタルイミドカリウム 23.0g 、DMF $50\text{m}\text{l}$ の混合物を 80°C で8時間攪拌した。反応混合物に水を注ぎ、析出した結晶を濾取し 27.0g のN-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル)フタルイミドを得た。

【0140】参考例 6 (テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリシアート(化合物No. D5)の製造

(テトラヒドロ-3-フラニル)メタノール 50g 、トシリクロライド 95g 、トリエチルアミン 52g 、THF $450\text{m}\text{l}$ の混合物を8時間加熱還流した。不溶物を濾別後、反応液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:酢酸エチル:ヘキサン=1:7)で精製し、 114.5g の(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルトリシアートを得た。

【0141】参考例 7 (テトラヒドロ-3-フランル) メチルプロマイド (化合物No. D6) の製造
三臭化リン 10 g、ピリジン 0.8 g、エーテル 100 m l の混合物に (テトラヒドロ-3-フランル) メタノール 10 g を 30 分で滴下し、その後 5.5 時間攪拌した。反応液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒; 酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 1) で精製し、8.6 g の (テトラヒドロ-3-フランル) メチルプロマイドを得た。

【0142】上記、実施例 1 から 2.2 及び参考例 1 から 7 と同様の方法に従って、試験例に用いる比較化合物 1 ~ 3 及び 5 を製造した。その物性値を以下に示す。

【0143】比較化合物 1 1 - { (テトラヒドロ-2-フランル) メチルアミノ} - 1 - メチルアミノ - 2 - ニトロエチレン

δ_{TMS} (CDCl₃, ppm) : 1.62-1.75 (1H, m), 1.90-2.08 (3H, m), 2.82 (3H, d, J=5.0Hz), 3.27-3.37 (1H, m), 3.54-3.62 (1H, m), 3.77-3.93 (2H, m), 4.02-4.07 (1H, m), 6.58 (1H, s), 6.94 (1H, br), 10.27 (1H, br)

ν_{max} (KBr, cm⁻¹) : 3265, 3200, 1622, 1584, 1375, 1225, 1010 m.p. : 136-137.5°C

比較化合物 2 1 - { (2-フリルメチル) アミノ} - 1 - メチルアミノ - 2 - ニトロエチレン

δ_{TMS} (DMSO-d₆, ppm) : 2.67-2.92 (3H, br), 4.30-4.56 (2H, br), 6.36 (1H, d, J=2.9Hz), 6.42 (1H, d, J=2.9Hz), 6.45-6.57 (1H, br), 7.63 (1H, br), 9.94 (1H, br), 10.19 (1H, br)

ν_{max} (KBr, cm⁻¹) : 3261, 1629, 1580, 1438, 1382, 1242

m.p. : 135.1-136.5°C

比較化合物 3 1 - テトラヒドロフルフリル - 2 - メチ

ル - 3 - ニトログアニジン

δ_{TMS} (CDCl₃, ppm) : 1.54-1.73 (1H, m), 1.87-2.20 (3H, m), 2.94 (3H, d, J=4.5Hz), 3.18-3.35 (1H, m), 3.54-3.71 (1H, m), 3.75-3.95 (2H, m), 4.01-4.15 (1H, m), 6.93 (1H, br), 9.41 (1H, br)

ν_{max} (neat) (cm⁻¹) : 3300, 1640, 1561, 1307, 1205

m.p. : 79.5-82.5°C

比較化合物 5 1 - { (テトラヒドロ-2-フランル) メチルアミノ} - 2 - ニトロイミノ - 5 - メチルヘキサヒドロ - 1, 3, 5 - トリアジン

δ_{TMS} (CDCl₃, ppm) : 1.40-1.57 (1H, m), 1.77-2.10 (3H, m), 2.67 (3H, s), 3.00-3.14 (1H, m), 3.05 (3H, s), 3.67-4.18 (4H, m), 4.30 (2H, s), 4.35 (1H, d, J=12.5Hz), 4.61 (1H, d, J=12.5Hz)

ν_{max} (KBr, cm⁻¹) : 1610, 1363, 1308, 1054

m.p. : 143-145°C

上記、実施例 1 から 2.2 及び参考例 1 から 7 と同様の方法に従って、製造した式 (1) の化合物の代表例及び中間体例を上記実施例及び参考例の化合物と共に第 1 表 (表 1 ~ 7)、第 2 表 (表 8 ~ 17)、第 3 表 (表 18、19)、第 4 表 (表 20)、第 5 表 (表 21)、第 6 表 (表 22)、第 7 表 (表 23)、第 8 表 (表 24)、第 9 表 (表 25)、第 10 表 (表 26)、第 11 表 (表 27)、第 12 表 (表 28)、第 13 表 (表 29)、第 14 表 (表 30 ~ 32)、第 15 表 (表 33、34)、第 16 表 (表 35 ~ 38) に示した。

【0144】

【表 1】

第1表(式(1)においてZ=CH-NO₂, X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=X₆=X₇=Hの化合物)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
1 H NHMe	δ_{H} (DMSO-d ₆) (ppm): 1.51-1.63 (1H, m), 1.90-2.04 (1H, m) 2.42-2.54 (1H, m), 2.67-2.91 (3H, br), 3.05-3.25 (2H, br) 3.40-3.47 (1H, br), 3.59-3.81 (3H, br), 6.45-6.55 (1H, br) 7.15-7.28 (1H, br), 9.90-10.1 (1H, br) ν_{asym} (KBr) (cm ⁻¹): 3186, 1637, 1584, 1222, 997 m.p.: 140.0-141.0°C
2 H NHEt	δ_{H} (CDCl ₃) (ppm): 1.21-1.41 (3H, m), 1.65-1.82 (1H, m) 2.05-2.25 (1H, m), 2.50-2.71 (1H, m), 3.02-3.35 (4H, m) 3.55-4.01 (4H, m), 5.41-5.82 (1H, br), 6.58 (1H, s), 10.00- 10.90 (1H, br) ν_{asym} (neat) (cm ⁻¹): 3274, 1615, 1233 n _D (18.4°C): 1.5455
3 H NMe ₂	δ_{H} (CDCl ₃) (ppm): 1.57-1.69 (1H, m), 2.11-2.29 (1H, m) 2.45-2.67 (1H, m), 2.94 (6H, s), 3.19-3.35 (2H, m), 3.56 (1H, dd, J=5.2Hz, J=8.8Hz), 3.70-3.99 (3H, m), 6.51 (1H, s) 9.63 (1H, br) ν_{asym} (neat) (cm ⁻¹): 3261, 1615, 1515, 1435, 1271

【0145】

【表2】

第1表 (つづき)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
4 H pyrrolidinyl	δ_{H} (CDCl ₃) (ppm) : 1.60-1.72 (1H, m), 1.96-2.01 (4H, m) 2.12-2.24 (1H, m), 2.51-2.67 (1H, m), 3.26-3.37 (2H, m) 3.41-3.46 (4H, m), 3.59 (1H, dd, J=5.2Hz, J=8.8Hz), 3.71- 3.95 (3H, m), 6.60 (1H, s), 10.18 (1H, br) ν_{max} (neat) (cm ⁻¹) : 3267, 1597, 1457, 1270, 1235
5 Me H	δ_{H} (CDCl ₃) (ppm) : 1.52-1.65 (1H, m), 2.01-2.14 (1H, m) 2.58-2.79 (1H, m), 2.88 (3H, s), 3.33 (2H, d, J=7.3Hz), 3.49- 3.54 (1H, m), 3.73-3.83 (2H, m), 3.89-3.97 (1H, m), 6.63 (1H, d, J=10.3Hz), 8.14 (1H, d, J=10.3Hz) ν_{max} (neat) (cm ⁻¹) : 1624, 1302, 1252
6 Me NHMe	δ_{H} (CDCl ₃) (ppm) : 1.48-1.58 (1H, m), 2.01-2.12 (1H, m) 2.61-2.70 (1H, m), 2.93 (3H, s), 3.01 (3H, d, J=5.1Hz), 3.20 (2H, dd, J=1.5Hz, J=8.8Hz), 3.48 (1H, dd, J=5.1Hz, J=8.8Hz) 3.71-3.82 (2H, m), 3.89 (1H, dt, J=5.1Hz, J=8.8Hz), 6.53 (1H, s), 9.73 (1H, br) ν_{max} (neat) (cm ⁻¹) : 3420, 1616, 1437, 1220 n_{D} (21.4°C) : 1.5698

【0146】

【表3】

第1表(つづき)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
7 H N(Me)Bu-n	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.26(3H, t, J=7.3), 1.25-1.35(2H, m) 1.55-1.68(3H, m), 2.04-2.17(1H, m), 2.50-2.64(1H, m), 2.89 (3H, s), 3.15-3.28(2H, m), 3.38(2H, t, J=7.3), 3.56(1H, dd, J=5.1, J=8.8), 3.70-3.94(3H, m), 6.53(1H, s), 9.71(1H, br.) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat, cm ⁻¹): 3276, 1682, 1560, 1254
8 Me NHPr-n	δ_{H} (CDCl ₃) (ppm): 1.01(3H, t, J=7.3Hz), 1.47-1.59(1H, m) 1.65-1.78(2H, m), 1.98-2.10(1H, m), 2.65(1H, septet, J=6.6 Hz), 2.92(3H, s), 3.18-3.26(4H, m), 3.49(1H, dd, J=5.1Hz, J= 8.1Hz), 3.70-3.81(2H, m), 3.89(1H, dt, J=5.1Hz, J=8.1Hz) 6.52(1H, s), 9.60(1H, br.) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (KBr) (cm ⁻¹): 3430, 1588, 1235
9 Me NHCH ₂ -proparg- yl	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.50-1.62(1H, m), 1.95-2.12(1H, m) 2.38(1H, t, J=2.2Hz), 2.66(1H, septet, J=6.6Hz), 2.96(3H, s), 3.26(1H, dd, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 3.49(1H, dd, J=5.1Hz, J= 8.1Hz), 3.72-3.94(4H, m), 4.03(2H, dd, J=2.2Hz, J=6.6Hz) 6.51(1H, s), 9.57(1H, br.) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat, cm ⁻¹): 3430, 2170, 1586, 1332, 1239 $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (20.7°C): 1.5682

【0147】

【表4】

第1表(つづき)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
1 0 Me NHCH ₂ CH ₂ OCH ₃	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.46-1.60 (1H, m), 1.99-2.07 (1H, m), 2.57-2.67 (1H, m), 2.92 (3H, s), 3.20 (2H, dd, J=3.7Hz, J=8.1Hz) 3.38-3.49 (3H, m), 3.41 (3H, s), 3.58 (2H, t, J=5.1Hz), 3.71-3.82 (2H, m), 3.88 (1H, dt, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 6.51 (1H, s) 9.53 (1H, br.) ν_{max} (neat, cm ⁻¹) : 3261, 1587, 1251
1 1 Me NMe ₂	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.42-1.57 (1H, m), 2.00-2.12 (1H, m) 2.59-2.71 (1H, m), 2.95 (6H, s), 2.96 (3H, s), 3.17-3.25 (2H, m), 3.42 (1H, dd, J=5.1, J=8.8), 3.68-3.87 (3H, m), 6.34 (1H, s) ν_{max} (neat, cm ⁻¹) : 1524, 1403, 1256
1 2 Et NHMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.20 (3H, t, J=7.3Hz), 1.47-1.62 (1H, m) 1.97-2.10 (1H, m), 2.54-2.67 (1H, m), 3.01 (3H, d, J=5.1Hz) 3.05-3.17 (2H, m), 3.25 (2H, q, J=7.3Hz), 3.49 (1H, dd, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 3.69-3.79 (2H, m), 3.89 (1H, dt, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 6.55 (1H, s), 9.89 (1H, br.) ν_{max} (neat) (cm ⁻¹) : 3422, 1602, 1517, 1236

【0148】

【表5】

第1表(つづき)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
1 3 Et NHEt	δ_{H} (CDCl ₃) (ppm) : 1.19 (3H, t, J=7.3Hz), 1.34 (3H, t, J=7.3Hz), 1.47-1.59 (1H, m), 1.97-2.09 (1H, m), 2.62 (1H, septet, J=6.6Hz), 3.08-3.17 (2H, m), 3.20-3.36 (4H, m), 3.48 (1H, dd, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 3.66-3.82 (2H, m), 3.88 (1H, dt, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 6.53 (1H, s), 9.69 (1H, br) ν_{max} (neat) (cm ⁻¹) : 3444, 1591, 1235
1 4 Et NHPr-n	δ_{H} (CDCl ₃) (ppm) : 1.01 (3H, t, J=7.3Hz), 1.19 (3H, t, J=7.3Hz), 1.50-1.78 (3H, m), 1.94-2.08 (1H, m), 2.62 (1H, septet, J=6.6Hz), 3.13 (2H, dq, J=5.1Hz, J=7.3Hz), 3.20-3.31 (4H, m), 3.48 (1H, dd, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 3.69-3.78 (2H, m), 3.88 (1H, dt, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 6.54 (1H, s), 9.76 (1H, br) ν_{max} (KBr) (cm ⁻¹) : 3430, 1589, 1223
1 5 Pr-n NHMe	δ_{H} (CDCl ₃) (ppm) : 0.91 (3H, t, J=7.3Hz), 1.47-1.66 (3H, m), 1.97-2.07 (1H, m), 2.63 (1H, septet, J=6.6Hz), 3.00 (3H, d, J=5.1Hz), 3.11-3.18 (4H, m), 3.48 (1H, dd, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 3.69-3.84 (2H, m), 3.88 (1H, dt, J=5.1Hz, J=8.8Hz), 6.55 (1H, s), 9.88 (1H, br) ν_{max} (neat) (cm ⁻¹) : 3258, 1593, 1236

【0149】

【表6】

第1表(つづき)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
1 6 Pr-n NHEt	δ_{H} (CDCl ₃) (ppm) : 0.90 (3H, t, J=7.3Hz), 1.34 (3H, t, J=7.3Hz), 1.49-1.68 (3H, m), 1.96-2.08 (1H, m), 2.63 (1H, septet, J=6.6Hz), 3.10-3.19 (4H, m), 3.31 (2H, dq, J=5.1Hz, J=7.3Hz) 3.47 (1H, dd, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 3.73 (2H, q, J=8.1Hz), 3.88 (1H, dt, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 6.54 (1H, s), 9.69 (1H, br) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat) (cm ⁻¹) : 3447, 1590, 1231
1 7 Pr-n SMe	δ_{H} (CDCl ₃) (ppm) : 0.92 (3H, t, J=7.3Hz), 1.51-1.73 (3H, m) 2.00-2.12 (1H, m), 2.44 (3H, s), 2.66 (1H, septet, J=6.6Hz) 3.42-3.60 (5H, m), 3.70-3.83 (2H, m), 3.88 (1H, dt, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 6.79 (1H, s) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat) (cm ⁻¹) : 1542, 1260
1 8 (CH ₂) ₃ OMe NHMe	δ_{H} (CDCl ₃) (ppm) : 1.47-1.59 (1H, m), 1.83 (2H, quintet, J=6.6Hz), 1.98-2.11 (1H, m), 2.59-2.70 (1H, m), 2.80 (3H, d, J=5.1Hz), 3.01 (2H, d, J=6.6Hz), 3.16 (1H, dd, J=3.7Hz, J=8.1Hz), 3.31 (3H, s), 3.31-3.43 (3H, m), 3.48 (1H, dd, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 3.70-3.92 (3H, m), 6.56 (1H, s), 9.85 (1H, br) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat) (cm ⁻¹) : 3421, 1637, 1205

【0150】

* * 【表7】

第1表(つづき)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
1 9 (CH ₂) ₃ OMe SMe	δ_{H} (CDCl ₃) (ppm) : 1.53-1.62 (1H, m), 1.87 (2H, quintet, J=6.6Hz), 1.97-2.11 (1H, m), 2.44 (3H, s), 2.58-2.70 (1H, m), 3.32 (3H, s), 3.39 (2H, t, J=6.6Hz), 3.43-3.53 (3H, m), 3.63 (2H, t, J=6.6Hz), 3.70-3.93 (3H, m), 6.80 (1H, s) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat) (cm ⁻¹) : 1542, 1270, 1114

【0151】

40 【表8】

第2表(式(1)においてZ=N-NO₂, X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=X₆=X₇=Hの化合物)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
2 0 H NHMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.62-1.74 (1H, m), 2.09-2.22 (1H, m) 2.59-2.79 (1H, m), 2.96 (3H, d, J=5.1Hz), 3.35 (2H, t, J=5.1Hz), 3.66-3.80 (3H, m), 3.92-4.08 (1H, m) ν_{max} (KBr, cm ⁻¹): 3339, 3280, 1618, 1316, 1231, 1169 m.p.: 99.5-100.7°C
2 1 H N(Me)Bu-n	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 0.95 (3H, t, J=7.3), 1.22-1.42 (2H, m) 1.58-1.77 (3H, m), 2.07-2.18 (1H, m), 2.50-2.62 (1H, m), 3.05 (3H, s), 3.29-3.46 (4H, m), 3.65-3.77 (3H, m), 3.94 (1H, dt, J=5.1, J=8.1), 6.51 (1H, br.) ν_{max} (neat, cm ⁻¹): 3285, 1626, 1307
2 2 H NHOMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.59-1.72 (1H, m), 2.06-2.18 (1H, m) 2.56-2.72 (1H, m), 3.40 (2H, t, J=6.6Hz), 3.64 (1H, dd, J=8.8Hz, J=4.4Hz), 3.70-3.97 (3H, m), 3.88 (3H, s), 6.10 (1H, br), 10.71 (1H, br.) ν_{max} (neat, cm ⁻¹): 3293, 1602, 1525, 1433, 1215 m.p.: 95-106°C (dec.)

【0152】

* * 【表9】

第2表(つづき)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
2 3 H N(Me) ₂	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.55-1.78 (1H, m), 2.06-2.23 (1H, m) 2.48-2.65 (1H, m), 3.10 (6H, s), 3.29-3.50 (2H, m), 3.58-3.82 (3H, m), 3.85-4.00 (1H, m), 6.77 (1H, br-s) ν_{max} (KBr, cm ⁻¹): 3274, 2940, 1637, 1387, 1075 m.p.: 127.1-128.8°C
2 4 H N(Me)(tetrahy- dro-3-furanyl)- methyl	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.56-1.71 (2H, m), 2.01-2.18 (2H, m) 2.48-2.68 (2H, m), 3.07 (3H, s), 3.20-3.47 (3H, m), 3.60-4.01 (9H, m), 6.21-6.83 (1H, m) ν_{max} (neat, cm ⁻¹): 3276, 2941, 2869, 1623, 1396, 1288, 1074, 910
2 5 H N(Me)benzyl	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.48-1.70 (1H, m), 1.94-2.17 (1H, m) 2.41-2.68 (1H, m), 3.02 (3H, s), 3.20-3.97 (6H, m), 4.62 (2H, s), 6.72 (1H, br-s), 7.21-7.41 (5H, m) ν_{max} (neat, cm ⁻¹): 3283, 1623, 1396, 1297

【0153】

50 【表10】

第2表(つづき)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
2 6 Me NH ₂	δ_{H} (DMSO-d ₆ , ppm) : 1.47-1.60 (1H, m), 1.85-1.96 (1H, m) 2.51-2.62 (1H, m), 2.97 (3H, s), 3.33-3.51 (3H, m), 3.58-3.71 2H, m), 3.77 (1H, dt, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 8.37 (2H, br.) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat, cm ⁻¹) : 3367, 1623, 1577, 1270
2 7 Me NMe ₂	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.50-1.62 (1H, m), 1.95-2.10 (1H, m) 2.56-2.69 (1H, m), 2.96 (6H, s), 2.99 (3H, s), 3.26-3.40 (2H, m), 3.47 (1H, dd, J=5.1, J=8.8), 3.70-4.02 (3H, m) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat, cm ⁻¹) : 1439, 1244
2 8 Et NH ₂	δ_{H} (CDCl ₃) (ppm) : 1.20 (3H, t, J=7.3Hz), 1.55-1.71 (1H, m) 1.97-2.08 (1H, m), 2.58-2.70 (1H, m), 3.32 (1H, dd, J=8.1Hz, J=14.7Hz), 3.42-3.50 (3H, m), 3.56 (1H, dd, J=5.1Hz, J=8.1 Hz), 3.71-3.83 (2H, m), 3.93 (1H, dt, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 8.24 (2H, br) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat) (cm ⁻¹) : 3385, 1616, 1575, 1263

【0154】

* * 【表11】

第2表(つづき)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
3 0 CH ₂ CH=CH ₂ NHMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.55-1.72 (1H, m), 1.92-2.09 (1H, m) 2.48-2.62 (1H, m), 2.78 (3H, s), 3.19 (1H, dd, J=8.0, J=13.9) 3.45 (1H, dd, J=7.3, J=13.9), 3.49-3.60 (1H, m), 3.70-3.95 (5H, m), 5.15-5.27 (2H, m), 5.70-5.89 (1H, m), 8.53 (1H, br-s) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (KBr, cm ⁻¹) : 3338, 2935, 1624, 1541 semi-solid
3 1 benzyl N(Me)benzyl	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.38-1.56 (1H, m), 1.71-1.96 (1H, m) 2.08-2.33 (1H, m), 2.63 (3H*1/2, s), 2.65 (3H*1/2, s), 2.73- 2.82 (1H, m), 2.94-3.04 (1H, m), 3.30-3.44 (1H, m), 3.64-3.79 (3H, m), 4.27 (1H, dd, J=15.4, J=3.7), 4.59 (1H, d, J=15.4) 4.91 (1H*1/2, d, J=14.7), 4.99 (1H, s), 5.08 (1H*1/2, d, J=14.7), 7.18-7.38 (10H, m) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat, cm ⁻¹) : 1656, 1530, 1283, 1079 m.p. : 70-74°C

【0155】

【表12】

第2表 (つづき)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
3 2 CO-cyclopropyl N(Me)CO-cyclo- propyl	δ_{ppm} (CDCl ₃ , ppm): 0.98-1.07(4H, m), 1.14-1.23(4H, m) 1.60-1.75(2H, m), 1.81-1.92(1H, m), 2.01-2.14(1H, m), 2.73 (1H, br), 3.24(3H, br-s), 3.53-3.58(1H, m), 3.71-3.94(5H, m) ν_{max} (neat, cm ⁻¹): 1698, 1557, 1284 oily
3 3 CO-cyclohexyl N(Me)CO-cyclo- hexyl	δ_{ppm} (CDCl ₃ , ppm): 1.13-1.34(6H, m), 1.42-1.92(15H, m) 2.00-2.13(1H, m), 2.34-2.48(1H, m), 2.57-2.75(2H, m), 3.19 3H, s), 3.49-3.65(3H, m), 3.71-3.93(3H, m) ν_{max} (neat, cm ⁻¹): 1704, 1558, 1451, 1287
3 4 COCH ₃ N(Me)COCH ₃	δ_{ppm} (CDCl ₃ , ppm): 1.52-1.68(1H, m), 2.02-2.14(1H, m) 2.20(3H, s), 2.40(3H, s), 2.62-2.78(1H, m), 3.16(3H, s) 3.48-3.95(6H, m) ν_{max} (neat, cm ⁻¹): 1706, 1558, 1274 oily

【0156】

【表13】

第2表(つづき)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
3 5 COCH ₂ H ₅ N(Me)COCH ₂ H ₅	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.11-1.26 (6H, m), 1.54-1.73 (1H, m) 2.00-2.15 (1H, m), 2.33-2.80 (5H, m), 3.17 (3H, br-s), 3.47-3.94 (6H, m) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat, cm ⁻¹): 1709, 1558, 1461, 1374, 1285
3 6 COCH(CH ₃) ₂ N(Me)COCH(Me) ₂	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.15-1.26 (12H, m), 1.57-1.70 (1H, m) 2.02-2.14 (1H, m), 2.57-2.76 (2H, m), 2.95-3.12 (1H, m), 3.22 (3H, s), 3.50-3.92 (6H, m) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat, cm ⁻¹): 1706, 1559, 1286, 1068 oily
3 7 COCH=CH ₂ NCO(Me)CH=CH ₂	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.50-1.72 (1H, m), 2.00-2.16 (1H, m) 2.57-2.80 (1H, m), 3.19 (3H, s), 3.53-3.59 (1H, m), 3.68-3.96 (5H, m), 5.80-5.93 (2H, m), 6.28-6.63 (4H, m) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat, cm ⁻¹): 1698, 1554, 1404, 1284
3 8 COOCH ₃ N(Me)COOCH ₃	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.49-1.69 (1H, m), 2.07-2.18 (1H, m) 2.60-2.83 (1H, br), 3.10-3.36 (4H, br), 3.47-3.62 (2H, br) 3.81 (3H, s), 3.84 (3H, s), 3.71-3.94 (3H, m) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (KBr, cm ⁻¹): 1690, 1542, 1263, 1057

【0157】

【表14】

第2表 (つづき)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
3 9 H N(Me)COobenzyl	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.47-1.60 (1H, m), 2.04-2.17 (1H, m), 2.44-2.57 (1H, m), 3.22-3.28 (2H, m), 3.26 (3H, s), 3.49 (1H, dd, J=5.1, J=8.8), 3.78-3.82 (2H, m), 3.88 (1H, dt, J=5.1, J=8.8), 5.25 (2H, s), 7.35-7.42 (5H, m), 9.71 (1H, br.) ν_{max} (neat, cm ⁻¹): 3215, 1733, 1606, 1260, 1163
4 0 COphenyl N(Me)COphenyl	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.50-1.80 (1H, m), 1.87-2.03 (1H, m), 2.51 (3H, s), 2.57-2.70 (1H, m), 3.03-3.12 (1H, m), 3.19-3.27 (1H, m), 3.37-3.54 (1H, m), 3.64-3.90 (3H, m), 7.43-7.75 (10H, m) ν_{max} (KBr, cm ⁻¹): 1698, 1545, 1450, 1263 m.p.: 133-135°C (dec.)
4 1 CO(p-t-butyl-phenyl) N(Me)CO(p-t-butylphenyl)	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.34 (9H, s), 1.35 (9H, s), 1.54-1.66 (1H, m), 1.85-1.96 (1H, m), 2.50 (3H, s), 2.50-2.62 (1H, m), 3.03 (1H, dd, J=6.6, J=13.9), 3.18 (1H, dd, J=8.1, J=13.9), 3.35-3.43 (1H, m), 3.67-3.85 (3H, m), 7.46-7.64 (8H, m) ν_{max} (KBr, cm ⁻¹): 1696, 1542, 1267 m.p.: 152.4-153.0°C

【0158】

【表15】

第2表(つづき)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
4 2 CO(p-Cl-Phenyl) N(Me)CO(p-Cl-phenyl)	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.55-1.72 (1H, m), 1.88-2.05 (1H, m) 2.53-2.70 (1H, m), 2.60 (3H, s), 3.13-3.33 (2H, m), 3.38-3.52 (1H, m), 3.66-3.76 (2H, m), 3.81-3.89 (1H, m), 7.49 (2H, d, J=8.1), 7.51 (4H, s), 7.62 (2H, d, J=8.1) ν_{max} (KBr, cm ⁻¹): 1692, 1550, 1444, 1267, 1092 m.p.: 149°C (dec.)
4 3 CO-furyl N(Me)COfuryl	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.64-1.80 (1H, m), 1.93-2.10 (1H, m) 2.66-2.87 (1H, m), 3.16 (3H, s), 3.51-3.60 (1H, m), 3.71-3.93 (5H, m), 6.55-6.60 (2H, m), 7.23-7.27 (2H, m), 7.60 (2H, d, J=2.2) ν_{max} (KBr, cm ⁻¹): 1683, 1546, 1473, 1277, 1060
4 4 COMe NMe ₂	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.55-1.67 (1H, m), 2.00-2.12 (1H, m) 2.16 (3H, s), 2.47-2.58 (1H, m), 3.13 (6H, br. s), 3.40-3.89 (6H, m) ν_{max} (KBr, cm ⁻¹): 1692, 1590, 1501, 1240 m.p.: 89.0-89.7°C

[0159]

* * 【表16】

第2表(つづき)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
4 5 COEt NMe ₂	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.19 (3H, t, J=7.3), 1.54-1.67 (1H, m) 1.97-2.09 (1H, m), 2.17-2.58 (3H, m), 3.08 (3H, br. s), 3.18 (3H, s), 3.43-3.55 (2H, m), 3.67-3.90 (4H, m) ν_{max} (neat, cm ⁻¹): 1685, 1589, 1508, 1247
4 6 CO-phenyl NMe ₂	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.64-1.77 (1H, m), 2.00-2.13 (1H, m) 2.55-2.76 (7H, m), 3.53-3.62 (1H, m), 3.74-3.95 (5H, m), 7.36-7.78 (5H, m) ν_{max} (neat, cm ⁻¹): 1681, 1499, 1255
4 7 CON(CH ₃) ₂ NMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.55-1.68 (1H, m), 2.00-2.18 (1H, m) 2.42-2.64 (1H, m), 2.81 (6H*1/3, s), 3.02 (6H*2/3, s), 3.02 (6H*1/3, s), 3.19 (6H*2/3, s), 3.25-3.32 (2H, m), 3.50-3.57 (1H, m), 3.71-3.93 (3H, m), 8.99 (1H, br) ν_{max} (neat, cm ⁻¹): 1683, 1589, 1489, 1385, 1254, 1124 oily

[0160]

【表17】

第2表 (つづき)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
48 Et N(Me)COMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.20-1.34 (3H, m), 1.55-1.70 (1H, m) 2.04-2.17 (1H, m), 2.17 (3H, s), 2.55-2.85 (1H, m), 3.11 (3H, br. s), 3.25-3.60 (4H, m), 3.70-3.95 (4H, m) ν_{max} (neat, cm ⁻¹): 1695, 1564, 1506, 1256

【0161】

* * 【表18】

第3表 (式(1)においてZ=N-CN, X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=X₆=X₇=Hの化合物)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
49 H Me	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.55-1.66 (1H, m), 2.04-2.14 (1H, m) 2.34 (3H, s), 2.51-2.62 (1H, m), 3.36 (2H, t, J=6.6Hz), 3.59 (1H, dd, J=5.1Hz, J=8.8Hz), 3.69-3.81 (2H, m), 3.92 (1H, dt, J=5.1Hz, J=8.8Hz), 6.04 (1H, br.) ν_{max} (KBr, cm ⁻¹): 3260, 2169, 1609, 1561
50 H SMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.61-1.74 (1H, m), 2.06-2.19 (1H, m) 2.50 (3H, br.), 2.60 (1H, br.), 3.38 (2H, br.), 3.62-3.81 (3H, m), 3.94 (1H, dt, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 6.30 (1H*1/2, br.), 6.88 (1H*1/2, br.) ν_{max} (KBr, cm ⁻¹): 3263, 2165, 1553 m.p.: 112.8-114.0°C
51 Me Me	δ_{H} (DMSO-d ₆ , ppm): 1.50-1.60 (1H, m), 1.88-2.00 (1H, m) 2.35 (3H*3/5, s), 2.36 (3H*3/5, s), 2.50-2.62 (1H, m), 2.97 (2/5*3H, s), 3.10 (3/5*3H, s), 3.35-3.55 (3H, m), 3.58-3.74 (3H, m) ν_{max} (neat, cm ⁻¹): 2175, 1577

【0162】

【表19】

第3表(つづき)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
5 2 Pr-n NHMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 0.92 (3H, t, J=7.3Hz), 1.54-1.67 (3H, m), 2.00-2.10 (1H, m), 2.54-2.68 (1H, m), 3.15 (3H, d, J=4.4Hz) 3.19-3.40 (4H, m), 3.57 (1H, dd, J=4.4Hz, J=8.8Hz), 3.68 (1H, dd, J=5.9Hz, J=8.8Hz), 3.78 (1H, dt, J=5.9Hz, J=8.1Hz), 3.93 (1H, dt, J=5.9Hz, J=8.1Hz), 5.33 (1H, br.) ν_{max} (neat, cm ⁻¹): 3289, 2168, 1553, 1423

【0163】

* * 【表20】

第4表(式(1)においてZ=CH-NO₂, X₁=Me, X₂=X₃=X₄=X₅=X₆=X₇=Hの化合物)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
5 3 H NHMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.26-1.33 (3H, m), 1.64-1.76 (1H, m), 2.14-2.30 (2H, m), 2.88-2.96 (3H, m), 3.20-3.26 (2H, m), 3.71-3.98 (3H, m), 6.59 (1H, s), 10.23-10.33 (1H, m) ν_{max} (KBr, cm ⁻¹): 3277, 3212, 3096, 2968, 2872, 1626, 1595, 1433, 1375, 1239, 1171, 1139, 1010, 867, 755, 735 m.p.: 127.3°C-127.9°C

【0164】

* * 【表21】

第5表(式(1)においてZ=CH-NO₂, X₆=Me, X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=X₆=Hの化合物)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
5 4 H NHMe	δ_{H} (DMSO-d ₆ , ppm): 1.00 (3H, d, J=6.6Hz), 1.90-2.05 (2H, m), 2.65-2.85 (3H, br.), 3.15-3.45 (3H, m), 3.75-3.90 (3H, m), 6.47 (1H, br.) ν_{max} (KBr, cm ⁻¹): 3274, 1628, 1586, 1367, 1230, 1011 m.p.: 127.5-129.0°C
5 5 Et NHMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.00-1.10 (3H, m), 1.19 (3H, t, J=7.3Hz), 1.87-2.07 (2H, m), 3.00 (3H, d, J=5.1Hz), 3.20-4.02 (8H, m), 6.54 (1H, s), 9.88 (1H, br.) ν_{max} (neat, cm ⁻¹): 3422, 1597, 1236, 1019

【0165】

【表22】

63

64

第6表(式(1)においてZ=N-NO₂, X₅=Me, X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=X₆=Hの化合物)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
5 6 H NHMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.11 (3H, d, J=6.6), 2.01-2.14 (2H, m), 2.96 (3H, d, J=5.1), 3.28-3.38 (3H, m), 3.67 (1H, dd, J=4.4, J=8.8), 3.90 (1H, dd, J=6.6, I=8.8), 4.07 (1H, t, J=6.6) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat, cm ⁻¹): 3304, 1618, 1420, 1233

【0166】

* * 【表23】

第7表(式(1)においてZ=CH-NO₂, X₇=Me, X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=X₆=Hの化合物)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
5 7 H NHMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.12-1.30 (3H, m), 1.63-1.90 (1H, m), 2.19-2.29 (1H, m), 2.64 (1H, br.), 2.87 (3H*1/2, d, J=4.4Hz), 3.00 (3H*1/2, d, J=4.4Hz), 3.19-3.45 (2H, m), 3.68-4.13 (3H, m), 6.60 (1H, s), 10.20-10.25 (1H, br.) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (KBr, cm ⁻¹): 3189, 2968, 1637, 1583, 1541, 1420, 1387, 1222, 1171, 999, 750, 700 m.p.: 114.0-120.5°C

【0167】

* * 【表24】

第8表(式(1)においてZ=N-NO₂, X₇=Me, X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=X₆=Hの化合物)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
5 8 H NHMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.23 (3H*2/3, d, J=6.6), 1.31 (3H*1/3, d, J=5.9), 1.81-1.90 (1H*2/3, m), 2.24-2.34 (1H*1/3, m), 2.57-2.71 (1H, m), 2.96 (3H, d, J=5.1), 3.32-3.35 (2H, m), 3.52-3.57 (1H, m), 3.75-3.77 (1H, m), 3.96-4.02 (1H, m), 4.11-4.19 (1H, m) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat, cm ⁻¹): 3305, 2967, 2934, 2869, 1618, 1561, 1419, 1328, 1236, 1174, 1145, 787
5 9 CO ₂ H ₅ NCO(Me)C ₂ H ₅	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.16-1.28 (10H, m), 1.76-1.78 (1H, m), 2.26-2.85 (5H, m), 3.17 (3H, brs), 3.45-4.15 (5H, m) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat, cm ⁻¹): 2975, 2944, 2875, 1710, 1559, 1457, 1376, 1286, 1208, 1179, 1106, 1059, 953, 887, 834, 816

【0168】

【表25】

第9表(式(1)においてZ=CH-NO₂, X₆=X₇=Me, X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=Hの化合物)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
6 0 H NHMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 0.80–1.25 (6H, m), 1.97–2.02 (1H, m) 2.42–2.60 (1H, m), 2.87–2.96 (3H, m), 3.08–3.51 (3H, m) 3.59–3.76 (1H, m), 3.98–4.20 (1H, m), 5.85 (1H, br-s), 6.21 (1H, br-s), 6.60 (1H, s) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat, cm ⁻¹) : 3262, 3191, 3062, 2968, 2932, 1637, 1579 1421, 1374, 1220, 1170, 997, 749732, 687 m.p. : 144.4°C~145.1°C

【0169】

* * 【表26】

第10表(式(1)においてZ=N-NO₂, X₆=X₇=Me, X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=Hの化合物)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
6 1 H NHMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 0.87–1.30 (6H, m), 1.99–2.05 (1H, m) 2.43–2.54 (1H, m), 2.94–2.98 (3H, m), 3.21–3.48 (3H, m) 3.63–3.72 (1H, m), 3.97–4.14 (1H, m) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat, cm ⁻¹) : 3309, 2970, 2934, 2878, 1716, 1617, 1569 1560, 1420, 1328, 1227, 1174, 1145, 1046, 864, 787

【0170】

* * 【表27】

第11表(式(1)においてZ=CH-NO₂, X₆=X₇=Me, X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=Hの化合物)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
6 2 H NHMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.22 (3H, s), 1.33 (3H, s), 1.44–1.51 (1H, m), 2.02 (1H, dd, J=12.5, J'=8.1), 2.69 (1H, septet, J=7.3) 2.87 (3H*1/2, d, J=4.4), 3.00 (3H*1/2, d, J=4.4), 3.20–3.36 (2H, m), 3.56–3.62 (1H, m), 3.94–4.00 (1H, m), 6.32 (1H*1/2, br), 6.60 (1H, s), 6.61 (1H*1/2, br), 10.25 (1H, br) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (KBr, cm ⁻¹) : 3192, 2967, 1616, 1571, 1387, 1248, 1052 988, 926, 764 m.p. : 132.0–133.1°C

【0171】

【表28】

第12表 (式(1)においてZ=N-N0₂, X₆=X₇=Me, X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=Hの化合物)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
63 H SMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.23 (3H, s), 1.34 (3H, s), 1.47 (1H, dd, J=13.2, J=7.3), 2.04 (1H, dd, J=13.2, J=8.1), 2.53 (3H, s), 2.72 (1H, septet, J=7.3), 3.36-3.51 (2H, m), 3.62 (1H, dd, J=8.8, J=5.9), 4.00 (1H, dd, J=8.8, J=6.6), 10.11 (1H, br) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (KBr, cm ⁻¹): 3369, 2974, 1562, 1453, 1198, 1051, 794 m.p.: 47.1-53.3°C
64 H NHMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.22 (3H, s), 1.33 (3H, s), 1.43 (1H, dd, J=12.5, J=7.3), 2.01 (1H, dd, J=12.5, J=8.1), 2.68 (1H, septet, J=7.3), 2.97 (3H, d, J=4.4), 3.35 (1H, t, J=5.1), 3.62 (1H, dd, J=8.8, J=5.1), 3.95 (1H, dd, J=8.8, J=7.3) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat, cm ⁻¹): 3305, 2970, 1616, 1568, 1418, 1328, 1233, 1173, 1047

【0172】

* * 【表29】

第13表 (式(1)においてZ=N-N0₂, X₅=Et, X₁=X₂=X₃=X₄=X₆=X₇=Hの化合物)

化合物番号 R ₁ R ₂	物性値
65 H NHMe	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm): 1.07-1.14 (3H, m), 1.96-2.20 (2H, m), 2.45 (3H, s), 3.32-3.72 (4H, m), 3.94-4.06 (2H, m), 6.58 (1H, s), 10.6 (1H, br.) $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ (neat, cm ⁻¹): 3420, 1562, 1341, 1233

【0173】

【表30】

第14表(式(2)において $X_1=X_2=X_3=X_4=X_5=X_6=X_7=H$ の化合物)

化合物番号 R ₁₀ R ₁₁	物性値
A 1 H Me	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.61-1.71 (1H, m), 2.01-2.11 (1H, m) 2.67-2.72 (1H, m), 2.63 (3H, s), 3.41-3.60 (2H, m), 3.78-3.95 (4H, m), 4.30 (2H, s), 4.35 (2H, s), 9.62 (1H, br-s) ν_{max} (KBr, cm ⁻¹) : 3294, 2869, 1596, 1188 m.p. : 117.5-118.9°C
A 2 Me Me	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.63-1.71 (1H, m), 2.02-2.12 (1H, m), 2.54 -2.63 (1H, m), 2.67 (3H, s), 3.05 (3H, s), 3.26-3.93 (6H, m) 4.29 (2H, s), 4.32 (2H, s) ν_{max} (neat, cm ⁻¹) : 3482, 2940, 2873, 1608, 1375, 1290
A 3 Et Me	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.24 (3H, t, J=7.3Hz), 1.58-1.71 (1H, m) 1.99-2.19 (1H, m), 2.59-2.62 (1H, m), 2.67 (3H, s), 3.31-3.57 (3H, m), 3.69-3.92 (4H, m), 4.36 (2H, s), 4.39 (2H, s) ν_{max} (neat, cm ⁻¹) : 1613, 1325

【0174】

* * 【表31】

第14表(つづき)

化合物番号 R ₁₀ R ₁₁	物性値
A 4 CH ₃ -CH=CH ₂ Me	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.54-1.70 (1H, m), 2.01-2.13 (1H, m) 2.54-2.62 (1H, m), 2.64 (3H, s), 3.26-3.94 (6H, m), 4.01 (2H, d, J=6.6Hz), 4.27 (2H, s), 4.34 (2H, s), 5.28-5.37 (2H, m) 5.77-5.92 (1H, m) ν_{max} (neat, cm ⁻¹) : 2956, 1594, 1298
A 5 Me Et	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.19 (3H, t, J=7.3), 1.57-1.69 (1H, m) 1.98-2.10 (1H, m), 2.50-2.62 (1H, m), 2.86 (2H, q, J=7.3) 3.04 (3H, s), 3.42 (1H, dd, J=7.3, J=13.9), 3.48 (1H, dd, J= 5.1, J=8.8), 3.61 (1H, dd, J=7.3, J=13.9), 4.71-4.92 (3H, m) 4.36 (2H, s), 4.38 (2H, s) ν_{max} (neat, cm ⁻¹) : 1606, 1379, 1273
A 6 Me Pr-iso	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.19 (6H, d, J=6.6), 1.56-1.67 (1H, m) 1.98-2.11 (1H, m), 2.53-2.65 (1H, m), 3.04 (3H, s), 3.18 (1H, septet, J=6.6), 3.33 (1H, dd, J=7.3, J=13.9), 3.49 (1H, dd, J= 5.9, J=8.8), 3.61 (1H, dd, J=7.3, J=13.9), 3.71-3.91 (3H, m) 4.43 (2H, s), 4.45 (2H, s) ν_{max} (neat, cm ⁻¹) : 1609, 1386, 1272

【0175】

50 【表32】

第14表(つづき)

化合物番号 R ₁₀ R ₁₁	物性値
A 7 Me benzyl	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.59-1.69 (1H, m), 1.99-2.10 (1H, m) 2.46-2.58 (1H, m), 3.03 (3H, s), 3.32 (1H, dd, J=7.3, J=13.9) 3.45 (1H, dd, J=8.8, J=5.9), 3.60 (1H, dd, J=8.1, J=13.9) 3.70-3.89 (3H, m), 3.98 (2H, s), 4.31 (2H, s), 4.38 (2H, s) 7.36-7.40 (5H, m) ν_{KAX} (KBr, cm ⁻¹) : 1604, 1388, 1289 m.p. : 111-114°C

【0176】

* * 【表33】

第15表(式(5)においてR₇=Hの化合物)

化合物番号 X ₁ , X ₂ , X ₃ , X ₄ , X ₅ X ₆ , X ₇	物性値
B 1 X ₁ =X ₂ =X ₃ =X ₄ =H X ₅ =X ₆ =X ₇ =H	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.36 (2H, br.), 1.52-1.64 (1H, m), 1.98-2.10 (1H, m), 2.32 (1H, septet, J=7.3Hz), 2.72 (2H, d, J=7.3Hz), 3.51 (1H, dd, J=5.9Hz, J=8.8Hz), 3.75 (1H, q, J=7.3Hz), 3.82-3.91 (2H, m) ν_{KAX} (neat, cm ⁻¹) : 3363, 1660, 1060
B 2 X ₁ =X ₂ =X ₃ =X ₄ =H X ₅ =Me X ₆ =X ₇ =H	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.07 (3H, d, J=6.6Hz), 1.46 (2H, br.) 1.78-2.04 (2H, m), 2.65 (1H, dd, J=8.1Hz, J=12.5Hz), 2.85 (1H, dd, J=5.1Hz, J=8.1Hz), 3.32 (1H, t, J=8.1Hz), 3.57 (1H, dd, J=6.6Hz, J=8.1Hz), 3.92-4.03 (2H, m)
B 3 X ₁ =X ₂ =X ₃ =X ₄ =H X ₅ =Et X ₆ =X ₇ =H	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 0.92 (3H, t, J=7.3), 1.29-1.42 (1H, m) 1.47-1.56 (3H, m), 1.71-1.95 (2H, m), 2.66 (1H, dd, J=8.8, J=12.5), 2.83 (1H, dd, J=5.1, J=12.5), 3.41 (1H, dd, J=6.6, J=8.8), 3.59 (1H, dd, J=5.1, J=8.8), 3.91-4.00 (2H, m)

【0177】

【表34】

第15表(つづき)

化合物番号 X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 X_6, X_7	物性値
B 4 $X_1 = X_2 = X_3 = X_4 = H$ $X_5 = X_6 = H$ $X_7 = Me$ Hydrochloric acid salt	δ_{ppm} (CDCl_3 , ppm) : 1.12(3H, s), 1.21(3H, s), 1.41(1H, dd, $J=12.5\text{Hz}$, $J=8.8\text{Hz}$), 1.87-1.95(1H, m), 2.50-2.63(1H, m) 2.78(2H, d, $J=7.3\text{Hz}$), 3.48(1H, dd, $J=8.8\text{Hz}$, $J=6.6\text{Hz}$), 3.83(1H, dd, $J=8.8\text{Hz}$, $J=7.3\text{Hz}$)

【0178】

* * 【表35】

第16表(式(11)の化合物)

化合物番号 X_1, X_2, X_3, X_4, X_5 X_6, X_7 W_8	物性値
C 1 $X_1 = X_2 = X_3 = X_4 = H$ $X_5 = X_6 = H$ $X_7 = Me$ $W_8 = OH$	δ_{ppm} (CDCl_3 , ppm) : 1.23(3H*1/2, d, $J=5.9$), 1.27(3H*1/2, d, $J=5.9$), 1.54-1.65(1H, m), 1.78-1.87(1H, m), 2.32(1H, br-s) 2.44-2.57(1H, m), 3.51-3.66(2H, m), 3.70-3.87(1H, m), 3.90-4.11(2H, m) b.p. (4mmHg) : 70-74°C
C 2 $X_1 = X_2 = X_3 = X_4 = H$ $X_5 = H$ $X_6 = X_7 = Me$ $W_8 = OH$	δ_{ppm} (CDCl_3 , ppm) : 0.99(3H*1/2, d, $J=7.3$), 1.22(3H*1/2, d, $J=7.3$), 1.84-2.10(3H, m), 3.52-3.63(2H, m), 3.67-3.76(2H, m), 4.00-4.08(1H, m)
C 3 $X_1 = X_2 = X_3 = X_4 = H$ $X_5 = H$ $X_6 = X_7 = Me$ $W_8 = OH$	δ_{ppm} (CDCl_3 , ppm) : 1.22(3H, s), 1.30(3H, s), 1.43(1H, dd, $J=12.5\text{Hz}$, $J=8.1\text{Hz}$), 1.90(1H, dd, $J=12.5\text{Hz}$, $J=8.1\text{Hz}$), 2.54-2.68(1H, m), 2.63(1H, brs), 3.56-3.68(3H, m), 3.97(1H, t, $J=8.1\text{Hz}$)

【0179】

40 【表36】

第16表(つづき)

化合物番号 X ₁ , X ₂ , X ₃ , X ₄ , X ₅ X ₆ , X ₇ , W ₈	物性値
D 1 X ₁ =X ₃ =X ₅ =X ₆ =H X ₆ =X ₇ =H X ₇ =Me W ₈ =OSO ₂ CH ₃	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.24 (3H*3/5, d, J=5.9), 1.28 (3H*2/5, d, J=5.9), 1.61-1.72 (1H, m), 1.81-1.90 (1H*3/5, m), 2.19-2.27 (1H*2/5, m), 2.66-2.79 (1H, m), 3.02 (3H, s), 3.53 (1H*3/5, dd, J=9.5, 5.9), 3.78 (1H*2/5, dd, J=9.5, 5.9), 4.03-4.25 (4H, m). ν_{IR} (neat, cm ⁻¹) : 3355, 2974, 2938, 2873, 1717, 1457, 1355 1176, 1092, 1049, 977, 956, 831, 752
D 2 X ₁ =X ₃ =X ₅ =X ₆ =H X ₆ =X ₇ =H X ₇ =Me W ₈ = phthalimide	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.22 (3H*3/5, d, J=5.9), 1.30 (3H*2/5, d, J=5.9), 1.53-1.61 (1H, m), 1.82-1.92 (1H*3/5, m), 2.08-2.18 (1H*2/5, m), 2.72-2.86 (1H, m), 3.54 (1H*3/5, dd, J=6.6, 8.8) 3.63-3.84 (3H+1H*2/5, m), 3.97-4.04 (1H*3/5, m), 4.14-4.21 (1H*2/5, m), 7.71-7.90 (4H, m)

【0180】

* * 【表37】

第16表(つづき)

化合物番号 X ₁ , X ₂ , X ₃ , X ₄ , X ₅ X ₆ , X ₇ , W ₈	物性値
D 3 X ₁ =X ₃ =X ₅ =X ₆ =H X ₆ =H X ₆ =X ₇ =Me W ₈ = phthalimide	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 0.94-1.26 (6H, m), 1.88-2.00 (1H, m) 2.30-2.82 (1H, m), 3.41-4.19 (5H, m), 7.71-7.89 (4H, m) ν_{IR} (neat, cm ⁻¹) : 2975, 2937, 2849, 1768, 1709, 1608, 1467 1438, 1399, 1308, 1089, 1051, 909, 720 m.p. : 71.5°C~72.3°C
D 4 X ₁ =X ₃ =X ₅ =X ₆ =H X ₆ =X ₇ =H W ₈ = phthalimide	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.69-1.81 (1H, m), 1.98-2.11 (1H, m) 2.74 (1H, septet, J=7.3Hz), 3.61 (2H, dd, J=5.9Hz, J=8.1Hz) 3.65-3.88 (4H, m), 3.95 (1H, dt, J=5.9Hz, J=8.1Hz), 7.71-7.80 (2H, m), 7.84-7.89 (2H, m) ν_{IR} (neat, cm ⁻¹) : 1701, 1399, 1050, 719
D 5 X ₁ =X ₃ =X ₅ =X ₆ =H X ₆ =X ₇ =H W ₈ =OSO ₂ -tolyl	δ_{H} (CDCl ₃ , ppm) : 1.55 (1H, septet, J=6.6Hz), 1.94-2.07 (1H, m), 2.46 (3H, s), 2.59 (1H, septet, J=6.6Hz), 3.49 (1H, dd, J=5.1Hz, J=9.5Hz), 3.64-3.81 (3H, m), 3.92 (1H, t, J=8.8Hz), 3.99 (1H, dd, J=6.6Hz, J=9.5Hz), 7.36 (2H, d, J=8.1Hz), 7.79 (2H, d, J=8.1Hz)

【0181】

50 【表38】

第16表(つづき)

化合物番号 X ₁ , X ₂ , X ₃ , X ₄ , X ₅ X ₆ , X ₇ W ₃	物性値
D 6 X ₁ =X ₂ =X ₃ =X ₄ =H X ₅ =X ₆ =X ₇ =H W ₃ =Br	$\delta_{\text{ppm}}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}): 1.62-1.76(1\text{H}, \text{m}), 2.05-2.16(1\text{H}, \text{m})$ 2.70(1H, septet, J=7.3Hz), 3.40(2H, dd, J=1.5Hz, J=7.3Hz) 3.45-3.53(1H, m), 3.60(1H, dd, J=5.1Hz, J=8.8Hz), 3.80(1H, t, J=7.3Hz), 3.89-3.95(1H, m)

次に製剤例をあげて本発明の殺虫組成物を具体的に説明する。

【0182】製剤例 1

本発明化合物20部、ソルポール355S(東邦化学製、界面活性剤)10部、キシレン70部、以上を均一に攪拌混合して乳剤を得た。なお部は重量部を表す。

【0183】製剤例 2

本発明化合物10部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム2部、リグニンスルホン酸ナトリウム1部、ホワイトカーボン5部、ケイソウ土82部、以上を均一に攪拌混合して水和剤100部を得た。

【0184】製剤例 3

本発明化合物0.3部、ホワイトカーボン0.3部を均一に混合し、クレー99.2部、ドリレスA(三共製)0.2部を加えて均一に粉碎混合し、粉剤100部を得た。

【0185】製剤例 4

本発明化合物2部、ホワイトカーボン2部、リグニンスルホン酸ナトリウム2部、ベントナイト94部、以上を均一に粉碎混合後、水を加えて混練し、造粒乾燥して粒剤100部を得た。

【0186】製剤例 5

本発明化合物20部およびポリビニルアルコールの20%水溶液5部を充分攪拌混合した後、キサンタンガムの0.8%水溶液75部を加えて再び攪拌混合してフロアブル剤100部を得た。

【0187】製剤例 6

本発明化合物10部、カルボキシメチセルロース3部、リグニンスルホン酸ナトリウム2部、ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩1部、水84部を均一に湿式粉碎し、フロアブル剤100部を得た。

【0188】次に、本発明の式(1)で表わされる化合物が優れた殺虫活性を有することを明確にするために以下の試験例により具体的に説明する。

【0189】試験例 1 ヒメトビウンカに対する効果

本発明化合物を所定濃度のアセトン溶液とし、数本に束ねたイネ苗(約3葉期)に3ml散布する。風乾後、処理苗を金網円筒で覆い、内部へヒメトビウンカ雌成虫10頭づつを放って25℃の恒温室に置き、48時間後に死虫率を調査した。結果を第17表(表39~41)に示した。

【0190】

【表39】

第17表 ヒメトビウンカに対する効果

供試化合物 No.	死虫率 (%)	
	1000 ppm	200 ppm
1	100	100
2	100	70
3	100	100
6	100	100
7	100	100
8	100	50
11	100	100
12	100	100
13	100	100
15	100	100
18	100	100
20	100	100
23	100	100
25	100	100
27	100	100
29	100	100
31	100	100
32	100	100
33	100	100

【0191】

【表40】

第17表(つづき)

供試化合物 No.	死虫率 (%)	
	1000 ppm	200 ppm
34	100	100
35	100	100
36	100	100
37	100	100
38	100	100
39	100	100
40	100	100
41	100	70
42	100	70
43	100	100
44	100	100
45	100	100
46	100	70
47	100	100
48	100	100
54	100	100
55	100	100
56	100	100
57	100	100

【0192】

* * 【表41】

第17表(つづき)

供試化合物 No.	死虫率 (%)	
	1000 ppm	200 ppm
58	100	100
59	100	100
60	100	100
61	100	100
62	100	100
比較化合物(1)	0	0
比較化合物(2)	0	0
比較化合物(3)	0	0
無処理	0	0

比較化合物(1) : 1-(テトラヒドロ-2-フラニル)メチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン

比較化合物(2) : 1-(2-フリルメチル)アミノ)-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン

比較化合物(3) : 1-テトラヒドロフルフリル-2-

メチル-3-ニトログアニジン

試験例 2 抵抗性ツマグロヨコバイに対する効果

本発明化合物を所定濃度のアセトン溶液とし、数本に束ねたイネ苗(約3葉期)に3ml散布する。風乾後、処理苗を金網円筒で覆い、内部へ抵抗性ツマグロヨコバイ雌成虫10頭づつを放って25℃の恒温室に置き、48

時間後に死虫率を調査した。結果を第18表(表42～*【0193】
45)に示した。

*【表42】

第18表 抵抗性ツマグロヨコバイに対する効果

供試化合物 No.	死虫率 (%)	
	1000 ppm	200 ppm
1	100	100
2	100	100
3	100	100
4	100	70
5	100	70
6	100	100
7	100	100
8	100	70
9	100	100
11	100	100
12	100	100
13	100	100
14	100	70
15	100	100
16	100	70
18	100	100
20	100	100
21	100	100
23	100	100

【0194】

【表43】

第18表(つづき)

供試化合物 No.	死虫率 (%)	
	1000 ppm	200 ppm
24	100	100
25	100	100
26	100	100
28	100	100
29	100	100
30	100	100
31	100	70
32	100	100
33	100	100
34	100	100
35	100	100
36	100	100
37	100	100
38	100	100
39	100	100
40	100	100
41	100	100
42	100	100
43	100	100

【0195】

【表44】

第18表(つづき)

供試化合物 No.	死虫率 (%)	
	1000 ppm	200 ppm
44	100	100
45	100	100
46	100	100
47	100	100
48	100	100
49	100	70
50	100	100
51	100	100
53	100	70
54	100	100
55	100	100
56	100	100
57	100	100
58	100	100
59	100	100
60	100	100
61	100	100
62	100	100
63	100	70
64	100	100

【0196】

* * 【表45】

第18表(つづき)

供試化合物 No.	死虫率 (%)	
	1000 ppm	200 ppm
比較化合物(1)	0	0
比較化合物(2)	0	0
比較化合物(3)	0	0
無処理	0	0

比較化合物(1) : 1-(テトラヒドロ-2-フランル)メチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン

比較化合物(2) : 1-(2-フリルメチル)アミノ)-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン

比較化合物(3) : 1-テトラヒドロフルフリル-2-メチル-3-ニトログアニジン

試験例 3 ハスモンヨトウに対する効果

製剤例1に従って調製した本発明化合物の乳剤を蒸留水

40 で希釈し、さらに展着剤(新グラミン水、三共株式会社
製)を0.02%になるように添加して所定濃度に調製
する。そこへサツマイモ葉を充分に浸漬処理して風乾さ
せた後、直径9cm、深さ4cmのプラスチックカップ
に移し、ハスモンヨトウ2令幼虫10頭づつに摂食さて
25℃下、72時間後に死虫率を調査した。結果を第1
9表(表46、47)に示した。

【0197】

【表46】

第19表 ハスモンヨトウに対する効果

供試化合物 No.	死虫率 (%)	
	1000 ppm	500 ppm
1	100	100
20	100	100
23	100	100
25	100	80
32	100	60
33	100	80
34	100	80
35	100	100
36	100	80
37	100	70
39	100	80
41	100	60
42	100	100
43	100	80
44	100	60
45	100	60
57	100	80
59	100	60

【0198】

* * 【表47】

第19表(つづき)

供試化合物 No.	死虫率 (%)	
	1000 ppm	500 ppm
比較化合物(1)	0	0
比較化合物(2)	0	0
比較化合物(3)	0	0
無処理	0	0

比較化合物(1) : 1-(テトラヒドロ-2-フラニル)メチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン

比較化合物(2) : 1-(2-フリルメチル)アミノ)-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン

比較化合物(3) : 1-テトラヒドロフルフリル-2-メチル-3-ニトログアニジン

試験例 4 モモアカアブラムシに対する効果

製剤例1に従って調製した本発明化合物の乳剤を蒸留水

で希釈し、さらに展着剤(新グラミン水、三共株式会社製)を0.02%になるように添加して所定濃度に調製する。モモアカアブラムシが寄生している本葉2~3葉期のナス苗に調整した薬液を散布し、温室内で栽培する。48時間後に生息数を調査して死虫率を求めた。結果を第20表(表48、49)に示した。

【0199】

【表48】

第20表 モモアカアブラムシに対する効果

供試化合物 N.o.	死虫率 (%)	
	100 ppm	10 ppm
1	100	50
6	100	100
13	100	56
15	100	51
18	100	45
20	100	100
32	99	40
33	100	72
34	100	60
35	100	77
36	100	73
39	94	34
40	97	41
44	94	72
54	93	0
56	95	33
57	100	61
58	100	65
62	100	77

【0200】

* * 【表49】

第20表(つづき)

供試化合物 N.o.	死虫率 (%)	
	100 ppm	10 ppm
64	100	96
比較化合物(1)	0	0
比較化合物(2)	0	0
無処理	0	0

比較化合物(1) : 1-(テトラヒドロ-2-フラニル)メチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン

比較化合物(2) : 1-(2-フリルメチル)アミノ)-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン

試験例 5 チャバネゴキブリに対する効果

本発明化合物のアセトンに溶解し、さらにアセトンで所

定濃度に調製する。腰高シャーレ(高さ9cm、直径9cm)の底面にこのアセトン溶液を塗布し、風乾後、チャバネゴキブリの成虫(オス)を10頭放飼した。48時間後に死虫率を求めた。結果を第21表(表50)に示した。

【0201】

【表50】

第21表 チャバネゴキブリに対する効果

供試化合物 No.	死虫率 (%)	
	1000 ppm	100 ppm
1	100	100
20	100	100
35	100	100
58	100	100
比較化合物(4)	0	0
無処理	0	0

比較化合物(4) : 3-(2-クロロピリジン-5-イル)メチル)-1-メチル-2-ニトログアニジン
(特開平3-157308号公報に記載の化合物)

次に、本発明の式(2)で表わされる中間体にも殺虫活性が認められるので、これを明確にするために以下の試験例により具体的に説明する。

【0202】試験例 6 ヒメトビウンカに対する効果

本発明化合物を所定濃度のアセトン溶液とし、数本に束ねたイネ苗(約3葉期)に3ml散布する。風乾後、処理苗を金網円筒で覆い、内部へヒメトビウンカ雌成虫10頭づつを放って25℃の恒温室に置き、48時間後に死虫率を調査した。結果を第22表(表51)に示した。

【0203】

【表51】

第22表 ヒメトビウンカに対する効果

供試化合物 No.	死虫率 (%)	
	100 ppm	
A1	30	
A2	100	
A5	100	
A6	100	
比較化合物(5)	0	
無処理	0	

比較化合物(5) : 1-(テトラヒドロ-2-フラニル)メチルアミノ)-2-ニトロイミノ-5-メチルヘキサヒドロ-1、3、5-トリアジン

試験例 7 抵抗性ツマグロヨコバイに対する効果

本発明化合物を所定濃度のアセトン溶液とし、数本に束

ねたイネ苗(約3葉期)に3ml散布する。風乾後、処理苗を金網円筒で覆い、内部へ抵抗性ツマグロヨコバイ雌成虫10頭づつを放って25℃の恒温室に置き、48時間後に死虫率を調査した。結果を第23表(表52)に示した。

20 【0204】

【表52】

第23表 抵抗性ツマグロヨコバイに対する効果

供試化合物 No.	死虫率 (%)	
	100 ppm	
A1	100	
A2	100	
A5	100	
A6	100	
A7	100	
比較化合物(5)	0	
無処理	0	

比較化合物(5) : 1-(テトラヒドロ-2-フラニル)メチルアミノ)-2-ニトロイミノ-5-メチルヘキサヒドロ-1、3、5-トリアジン

40 【0205】

【発明の効果】本発明の式(1)で表わされる新規(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン誘導体は高い殺虫力と広い殺虫スペクトラムを有する優れた化合物である。また、本発明の式(1)で表わされる新規(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルアミン誘導体を含有する農薬は殺虫剤として優れた特性を具備し有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 海老原 耕一
福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井東圧
化学株式会社内

(72)発明者 松野 裕泉
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内

(72)発明者 脇田 健夫
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内

(72)発明者 白石 史郎
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内

(72)発明者 大沼 一富
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内

(72)発明者 山田 英一
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内

(72)発明者 安井 直子
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内

(72)発明者 河原 信行
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内